This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötlmeyerstr. 22

# ANNALEN
DER
# CHEMIE
UND
# PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXV.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1865.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LIX.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
V. 135-136
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

# Inhaltsanzeige des CXXXV. Bandes.

## Erstes Heft.

Seite

Eine neue Methode der Elementaranalyse; von Dr. A. Ladenburg . . . . . 1

Notizen aus Untersuchungen über die Säuren der Milchsäure-Reihe; von E. Frankland und B. F. Duppa:

II. Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Methyl . . . . 25

III. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf leucinsaures Aethyl . . . . . 29

IV. Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von oxalsaurem Aethyl mit Jodmethyl und Jodäthyl nach atomistischen Proportionen . . . . 36

Ueber die Verbindungen des Naphtalins mit Brom; von Dr. C. Glaser . . . . . 40

Ueber die Unterniob-Verbindungen; von C. Marignac . . . 49

Ueber Helleborëin und Helleborin; von Aug. Husemann und Wilh. Marmé . . . . . 55

Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Colloidsubstanzen; von Th. Graham . . . . . 65

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

24) Ueber das einfach-gechlorte Chlorbenzol; von H. Limpricht . . . . . 80

Ueber das Zerfallen des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Chlorwasserstoffsäure und der Kohlensäure, und über die Zersetzung des Ammoniaks; von H. Sainte-Claire Deville 94

M644332

Seite


[illegible] über die Vertretbarkeit von Chlor, Jod und Wasserstoff in der Chlor- und Jodbenzoësäure; von D. Cunze und H. [illegible] . . . . . 106

[illegible] neue allgemeine Eigenschaft der Aether; von H. Gal 114

[illegible] der Ameisensäure; von Dr. med. Richard L. [illegible] . . . . . 118

[illegible] der Dissoziaten; von P. Griefs . . 121

[illegible] des Styrols; vorläufige Notiz [illegible] Heidelberg . . . . . 122

[illegible] Vanadin u. a. im Ba- [illegible] . . . . . 123

[illegible] neuen Kohlenwasser- [illegible] von S. Caventou . . 125

[illegible] Wasser; von M. [illegible] . . . . . 128

[illegible] . . . . . 129

[illegible] von E. A. O. Bil- [illegible] . . . . . 152

[illegible] . . . . . 162

[illegible] Säure; von Dr. [illegible] . . . . . 168

[illegible] der Benzoësäure; von Dem- [illegible] . . . . . 171

[illegible] Nitrobenzol; von [illegible] . . . . . 176

[illegible] von Dr. Julius Erdmann 181

[illegible] und Gedelmit-Metalle; von [illegible] . . . . . 188

[illegible] M. Blomstrand . . . . . 198

Seite

Ueber die Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol und auf das Isopropyljodür; von C. Friedel . . . . . 203

Ueber einige Salze des s. g. Thalliumhyperoxyds; von Adolph Strecker . . . . . 207

Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern; von E. Frankland und B. J. Duppa:

1) Synthese von Buttersäure- und Capronsäureäther aus Essigsäureäther . . . . . 217

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

25) Ueber Bromerucasäure; von Robert Otto . . . . 226

Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther; von Alexander Saytzeff aus Kasan . . . . . 229

Ueber das Laserpitin; von A. Feldmann . . . . . 236

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Säuren; von Dr. H. Wichelhaus . . . . . 248

## Drittes Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des königl. Gewerbeinstituts zu Berlin:

I. Ueber einige neue Derivate des Acetylens; von Max Berend . . . . . 257

II. Untersuchungen über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens; von Dr. C. Liebermann . . . 266

III. Ueber Bromangelicasäure; von Dr. Benno Jaffé . 291

IV. Ueber die Synthese der Aconitsäure aus der Essigsäure; von Adolf Baeyer . . . . . 306

V. Ueber die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure; von Demselben . . . . . 312

Ueber die abnormen Dampfdichten; von A. Wurtz . . . . . 314

Ueber die thermoelectrische Spannung verschiedener Mineralien; von Walther Flight aus Winchester . . . . . 319

Notiz über Morindon; von J. Stenhouse . . . . . 323

Seite

[illegible] . . . . . 325

[illegible] $C_nH_{2n-2}$; von A. [illegible] . . . . . 344

[illegible] von N. Laskowsky 346

[illegible] von A. Dahours 352

[illegible] zweifach-chlor- [illegible] Einwirkung dessel- [illegible] Fittig . . . 357

[illegible] $C_{20}H_6$; von [illegible] . . . . 372

[illegible] von Prof. [illegible] . . 376

ANNALEN

DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXV. Bandes erstes Heft.

## Eine neue Methode der Elementaranalyse;

von Dr. *A. Ladenburg.*

*I. Anwendung derselben für Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.*

Wird eine organische Substanz zum Zweck ihrer Analyse verbrannt, so können drei von einander unabhängige Gröfsen bestimmt werden, welche zur vollständigen Ermittelung der Zusammensètzung des Körpers führen. Es sind diese

*A.* Die Menge der gebildeten Kohlensäure.

*B.* Die Menge des gebildeten Wassers.

*D.* Die Menge des Sauerstoffs, welcher zur Oxydation nöthig war.

Die folgenden Gleichungen :

$$c = A\,\frac{6}{22} \qquad 1$$

$$h = B\,\frac{1}{9} \qquad 2$$

$$o = A\,\frac{16}{22} + B\frac{8}{9} - D \qquad 3$$

bestimmen die drei Unbekannten : die Mengen von Kohlenstoff $c$, von Wasserstoff $h$ und von Sauerstoff $o$, welche in der verbrannten Substanz enthalten waren.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs eine Methode, welche zur genauen Bestimmung von $A$, $B$, $D$ führt, das Beste leistet, was gefordert werden kann, immer vorausge-

setzt, dafs die Analyse durch Oxydation geschieht; bei einer solchen Methode können dann noch die ermittelten Werthe durch die Gleichung controlirt werden :

$$c + h + o = s \qquad 4$$

wo $s$ das Gewicht der zur Analyse verwendeten Menge der Substanz bedeutet.

Bei der bisher einzigen und allgemein angewandten Methode der Elementaranalyse konnten nur $A$ und $B$ bestimmt werden, so dafs man zur Ermittelung des Sauerstoffs die Gleichung 4 zu Hilfe zog und so die Controle verlor.

Die Methode, welche ich hier beschreiben will, führt zur Auffindung der oben mit $A$ und $D$ bezeichneten Gröfsen; sie unterscheidet sich also wesentlich von der früheren.

In Bezug auf die durch den Versuch direct ermittelten Gröfsen steht also die hier zu beschreibende Methode der ursprünglichen Form der Elementaranalyse näher als der heutigen, indem von Lavoisier die zur Oxydation eines Körpers nöthige Menge von Sauerstoffgas gemessen wurde, während Gay-Lussac und Thénard die Menge chlorsauren Kali's bestimmten, welche bei der Verbrennung der Substanz reducirt wird. In neuerer Zeit hat Stromeyer*) ein Verfahren beschrieben, das sich auf eine ältere Angabe von Prout gründet, den Sauerstoff zu bestimmen, welcher bei der Verbrennung einer Substanz verbraucht wird. Diese Methode hat jedoch wegen der geringen Genauigkeit, die sie gewährt, wenig Anwendung gefunden. Auch eine Notiz von Baumhauer**) will ich hier erwähnen, welche den Gedanken zu einer sehr hübschen Methode der Sauerstoffbestimmung ausspricht, nach welcher jedoch nicht gearbeitet

*) Diese Annalen CXVII, 247.

**) Daselbst XC, 228.

werden kann, da der Verfasser die versprochene detaillirte Darlegung der Versuche nicht gegeben hat.

Bei meiner Methode geschieht die Oxydation der Substanz in einem zugeschmolzenen Rohr. Man umgeht so die Uebelstände, welche die gewöhnliche Art der Elementaranalyse bei gewissen Eigenschaften der zu oxydirenden Substanz mit sich bringt. (Es ist ja bekannt, dafs bei sehr flüchtigen oder kohlenstoffreichen Verbindungen die Liebig'sche Methode häufig einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergiebt; ganz besonders ist dies der Fall, wenn ein flüchtiger kohlenstoffreicher Körper verbrannt werden soll, wo die Anwendung von Sauerstoffgas erschwert wird.) Schon Carius hat bei seinen Bestimmungen *) von Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. in organischen Verbindungen, diese im zugeschmolzenen Rohr oxydirt. Damals erwähnte derselbe auch, dafs auf solche Weise vielleicht eine Controle der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung durch eine directe Sauerstoffbestimmung möglich wäre.

Als Oxydationsmittel habe ich versucht: chromsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure, chlorsaures Kalium allein, sowie bei Gegenwart von salpetersaurem Silber, ferner jodsaures Natrium und Schwefelsäure, schliefslich jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat. Erst bei Anwendung des letzteren kam ich zum Ziel.

Da chromsaures Kalium beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schon ohne Anwesenheit einer organischen Substanz Sauerstoff abgiebt, so durfte die Säure nur verdünnt benutzt werden, indem aus der nach der Oxydation noch vorhandenen Chromsäure auf den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff geschlossen werden sollte. Dieses Oxydationsgemisch ist aber nicht kräftig genug, aufserdem er-

*) Diese Annalen CXVI, 1.

schwert die Gegenwart des Wassers die Kohlenstoffbestimmung in hohem Grade. Chlorsaures Kalium war gar nicht zu brauchen, da bei der Oxydation der organischen Substanz verschiedene Oxydationsstufen des Chlors auftraten. — Jodsaures Silber ist dem Natriumsalz dieser Säure vorzuziehen, da es leichter rein erhalten werden kann. Auch ist durch das letztere nicht immer eine vollständige Oxydation erzielt worden.

Die Analyse selbst wird auf folgende Weise ausgeführt: Die Substanz wird in einem Glaskügelchen abgewogen und dann mit reinem Schwefelsäurehydrat nebst einer bekannten Menge von jodsaurem Silber in ein Glasrohr gebracht, dieses ausgezogen und nach dem Erkalten zugeschmolzen. Nachdem das Kügelchen durch Schlagen des Rohres auf die Hand zertrümmert ist, wird dieses erhitzt, wobei die Oxydation des organischen Körpers auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure vor sich geht. Nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten des Rohrs wird dasselbe gewogen. Man läfst es dann aufblasen, sucht die in der Schwefelsäure absorbirte Menge von Kohlensäure durch Erhitzen und Auspumpen zu entfernen und wiegt wieder. Diefs wird so oft wiederholt, bis das Rohr keine Abnahme mehr zeigt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure *A*. Das Rohr wird dann aufgeschnitten, der Inhalt sorgfältig herausgespült, Jodkalium zugesetzt und das freigemachte Jod nach Bunsen's Methode *) titrirt. Aus der so bestimmten Menge von Jod ergiebt sich das noch vorhanden gewesene Gewicht von jodsaurem Silber, mithin auch das des reducirten, woraus man schliefslich die zur Oxydation der Substanz nöthige Menge von Sauerstoff *D* erhält. Mit Hülfe der folgenden Gleichung, welche aus den Gleichungen *3* und *4*

*) Diese Annalen LXXXVI, 265.

durch Elimination von $o$ erhalten wurde, findet sich der Wasserstoffgehalt $h$ der Substanz :

$$9h = s + D - A \qquad 5$$

Es mufs hier noch bemerkt werden, dafs bei dieser Methode die Wasserstoffbestimmung von der Kohlenstoffbestimmung abhängig ist, was bei der Liebig'schen Methode nicht der Fall ist. Dies kann übrigens durch eine Controle der Wasserstoffbestimmung wieder ausgeglichen werden, von der weiter unten die Rede sein soll.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Einzelheiten über: Vor Allem kommt es darauf an, reines jodsaures Silber darzustellen. Nach der Methode von Connell wird Jod in einem langhalsigen Kolben mit reiner rauchender Salpetersäure von der gröfstmöglichen Concentration (1,5 specifischem Gewicht) bei ungefähr 60° oxydirt, indem man von Zeit zu Zeit die Säure erneuert. Nach Beendigung der Reaction wird die gewonnene Jodsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser von der Salpetersäure und dem noch vorhandenen Jod befreit. Man erhält hierdurch ein weifses krystallinisches Pulver, welches in Wasser gelöst und von den unlöslichen Bestandtheilen, die von Verunreinigungen des Jods herrühren, nach dem Absitzen derselben durch Filtration getrennt wird. Die dann erhaltene klare Lösung wird mit reinem salpetersaurem Silber gefällt, so dafs noch etwas Jodsäure in Lösung bleibt, um das Mitniederreifsen des salpetersauren Silbers zu vermeiden. Der Niederschlag wird am Besten durch Decantation ausgewaschen. Das Trocknen desselben mufs in einem Apparate geschehen, der beim Erhitzen keine organischen Gase ausgeben kann, da sonst eine Reduction des Salzes eintritt. In einem solchen kann das jodsaure Silber bis auf 150° erhitzt werden, ohne dafs dasselbe eine Zersetzung erleidet.

Da die Genauigkeit der ganzen Methode wesentlich von der Reinheit dieses Oxydationsmittels bedingt ist, so wurde der Sauerstoffgehalt desselben durch die Analyse festgestellt, indem ich eine gewogene Menge in einem Tiegel bis zum Schmelzen des entstehenden Jodsilbers erhitzte. Der Verlust gab die gesuchte Sauerstoffmenge, die den späteren Versuchen zu Grund gelegt wurde.

I. 0,8882 Grm. jodsaures Silber zeigten nach dem Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0,0015 Grm.; dies entspricht 0,17 pC. Wasser.

II. 0,9886 Grm. jodsaures Silber hinterliefsen nach schwachem Glühen 0,8198 Jodsilber, erlitten also eine Abnahme von 17,01 pC.

III. 0,9127 Grm. hinterliefsen 0,7575 Jodsilber. Die Abnahme ist hier 17,07 pC.

Nach Abzug des Wassers ergab II. 16,90 pC., III. 16,84 pC. Sauerstoff.

Das Mittel ist 16,87 pC. Berechnet ist 16,96 pC.

Mit diesem jodsauren Silber wurde der Gehalt einer Normaljodlösung an Jod festgestellt. (Es ist dies dem Bunsen'schen Verfahren durch Titriren mit sublimirtem Jod vorzuziehen, da das Abwiegen des letzteren immer eine mifsliche Sache ist und die Reinheit desselben durch Nichts erwiesen werden kann.) Um den Versuch auszuführen wird eine abgewogene Menge jodsauren Silbers mit wenig Wasser und einer so grofsen Menge von Jodkalium zusammengebracht, dafs man eine klare Lösung erhält *). (Geschähe dies nicht, so würde beim Zusatz der Säure das entstehende Jodsilber Jod umhüllen, welches für die Bestimmung verloren ginge). Man setzt dann wenige Tropfen einer sehr ver-

*) Die Löslichkeit des jodsauren Silbers in concentrirter Jodkaliumlösung scheint bis jetzt nicht bekannt gewesen zu sein. Dieselbe ist ein wesentliches Moment bei der folgenden Methode der Sauerstoffbestimmung.

dünnten und chlorfreien Salzsäure zu, wodurch eine Jodausscheidung nach der Gleichung entsteht :

$$AgJO_3 + 6\,KJ + 6\,HCl = 3\,H_2O + 6\,J + AgJ + 6\,KCl.$$

Die Bestimmung des freigewordenen Jods geschieht nach der bekannten Bunsen'schen Methode *).

Die hierher gehörigen Versuche sind die Folgenden. Dabei bedeutet $a$ die abgewogene Menge jodsauren Silbers, $n$ die Anzahl Cylinder schwefliger Säure zur Zersetzung des freigemachten Jods, $t$ die Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung, welche einem solchen Cylinder entspricht, $t_1$ diejenige Anzahl Cubikcentimeter Jodflüssigkeit, welche dazu dienten den Ueberschufs der schwefligen Säure zu zerstören, ferner $o_p$ den Procentgehalt des jodsauren Silbers an Sauerstoff, den wir hier und im Folgenden zu 16,87 annehmen, schliefslich $\alpha$ die Menge Jod in 1 Cubikcentimeter der Lösung **),

$$\text{wo } \alpha = \frac{a \,.\, 127 \,.\, o_p}{8\,(nt - t_1) \,.\, 100}$$

Jodflüssigkeit I :

1) $a = 0{,}1257$ Grm.; $n = 2$; $t = 48{,}4$; $t_1 = 33{,}5$; $nt - t_1 = 63{,}3$; $\alpha = 0{,}005318$.

2) $a = 0{,}1391$ Grm.; $n = 2$; $t = 48{,}4$; $t_1 = 26{,}8$; $nt - t_1 = 70{,}0$; $\alpha = 0{,}005321$.

3) $a = 0{,}1458$ Grm.; $n = 2$; $t = 48{,}4$; $t_1 = 23{,}2$; $nt - t_1 = 73{,}6$; $\alpha = 0{,}005306$.

4) $a = 0{,}1376$ Grm.; $n = 2$; $t = 48{,}3$; $t_1 = 27{,}1$; $nt - t_1 = 69{,}5$; $\alpha = 0{,}005302$.

Im Mittel $\alpha = 0{,}005312$.

Jodflüssigkeit II :

1) $a = 0{,}1232$ Grm.; $n = 2$; $t = 46{,}8$; $t_1 = 28{,}7$; $nt - t_1 = 64{,}9$; $\alpha = 0{,}005084$.

2) $a = 0{,}1374$ Grm.; $n = 2$; $t = 46{,}8$; $t_1 = 21{,}4$; $nt - t_1 = 72{,}2$; $\alpha = 0{,}005097$.

3) $a = 0{,}1609$ Grm.; $n = 2$; $t = 46{,}8$; $t_1 = 8{,}9$; $nt - t_1 = 84{,}7$; $\alpha = 0{,}005087$.

Im Mittel $\alpha = 0{,}005089$.

---

*) l. c.

**) Siehe auch Bunsen (l. c.).

Bevor ich zur ausführlichen Beschreibung der Analyse selbst übergehe, will ich noch Einiges über die dabei stattfindenden Reactionen erwähnen. Zur Oxydation des organischen Körpers dient, wie gesagt, ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat und jodsaurem Silber (diese werden sich wahrscheinlich in der Wärme umsetzen in schwefelsaures Silber und freie Jodsäure). Es mufste nun vor Allem nachgewiesen werden, dafs dieses Gemisch für sich, ohne reducirende Substanz, keinen Sauerstoff entwickelt. Zu diesem Zweck wurde jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat in einem zugeschmolzenen Rohr bis *300*° erhitzt. (Bei einer Temperatur von 170° etwa werden die meisten organischen Substanzen oxydirt.) Es fand dabei keine Jodausscheidung statt. Diefs beweist schon, dafs keine Sauerstoffabgabe erfolgte, denn in diesem Falle hätte Jodwasserstoff entstehen müssen, der sich mit noch vorhandener Jodsäure zu Jod und Wasser umgesetzt hätte. Auch war in dem Rohr kein Druck vorhanden und blieb das Gewicht desselben unverändert, wenn es nach dem Abbrechen der Spitze an dem unteren Theile erwärmt, ausgepumpt und wieder Luft zugelassen wurde.

Bei Anwesenheit einer organischen Substanz wird bei einer gewissen Temperatur die Jodsäure wirklich zu Jodwasserstoff reducirt, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser. Würde hierbei alle Jodsäure zersetzt, so könnte die entstandene Jodwasserstoffsäure sich mit der Schwefelsäure in Jod, Wasser und schweflige Säure umsetzen. Um die Bildung der letzteren zu verhüten, welche die Kohlenstoffbestimmung sehr erschweren oder gar unmöglich machen würde, mufs eine solche Menge von jodsaurem Silber zu der Analyse verwendet werden, dafs höchstens $^5/_6$ davon zur Oxydation dienen. Es bleibt dann so viel Jodsäure zurück, dafs die Jodwasserstoffsäure sich nach der Gleichung zersetzen kann :

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

Dafs in diesem Falle keine schweflige Säure gebildet wird, habe ich durch folgenden Versuch nachgewiesen. Es wurde eine gewogene Menge jodsauren Silbers mit einer beliebigen Menge Jodsilber (die aber höchstens das 4fache des angewandten jodsauren Silbers betrug) und Schwefelsäurehydrat in einem zugeschmolzenen Rohr bis 180° erhitzt. Da das Jodsilber durch die Schwefelsäure bei dieser Temperatur zersetzt, also zur Bildung von Jodwasserstoff Veranlassung geben wird (was durch das Auftreten von freiem Jod im Rohr bewiesen wird), so sind demnach die Verhältnisse ganz dieselben wie oben, wo eine mögliche Bildung von schwefliger Säure vorausgesetzt wurde. — Nach dem Erkalten wurde die Spitze des Rohres abgebrochen, dasselbe am unteren Theile erhitzt und ausgepumpt, um die schweflige Säure, wenn solche entstanden war, vollständig zu entfernen. Dann wurde der Röhreninhalt (in einer weiter unten ausführlich zu besprechenden Weise) mit Jodkalium versetzt und das freigewordene Jod volumetrisch bestimmt. — Wäre wirklich schweflige Säure entstanden, also aus dem Jodsilber durch die Schwefelsäure Jod abgeschieden worden, so hätte die Titrirung mehr Jod geben müssen, als dem jodsauren Silber entspricht, oder es hätte, wenn man, wie hier geschehen, aus dem gefundenen Jod den Sauerstoffgehalt des jodsauren Silbers berechnet, derselbe zu hoch gefunden werden müssen.

Die folgenden Versuche zeigen aber, dafs diefs nicht der Fall, dafs also keine schweflige Säure entstanden ist.

Haben $a$, $\alpha$, $n$, $t$ und $t_1$ die frühere Bedeutung, so ist der gesuchte Procentgehalt des jodsauren Silbers an Sauerstoff

$$x = \frac{a(nt - t_1) \cdot 8 \cdot 100}{127 \cdot a}$$

1) Angewendet wurden 0,1347 Grm. jodsaures Silber, ferner war
$n = 2$; $t = 39$; $t' = 11{,}6$; $nt - t_1 = 66{,}4$
$x = 16{,}50$.

2) Angewendet wurden 0,1308 Grm. jodsaures Silber, es war
$n = 2$; $t = 37{,}5$; $t' = 10{,}1$; $nt - t_1 = 64{,}9$
$x = 16{,}61$.

Im Mittel $x = 16{,}56$, während die früheren directen Versuche den Sauerstoffgehalt zu 16,87 pC. ergeben hatten.

Schon mehrfach wurde erwähnt, dafs die Reduction des jodsauren Silbers mit einer Jodausscheidung verbunden ist. Es wäre daher denkbar, dafs beim Aufblasen des Rohres die entweichende Kohlensäure Joddampf mit fortführte. Diefs ist aber nicht der Fall, denn wenn man das Gas in eine mit Säure und Stärke versetzte Jodkaliumlösung leitet, so tritt keine Bläuung ein. — Ferner scheint es wahrscheinlich, dafs beim Erhitzen des Rohres und nachherigem Auspumpen (um die von der Schwefelsäure absorbirte Kohlensäure zu entfernen) ein Verlust an Jod stattfinden könnte. Doch habe ich auch einen solchen nicht constatiren können. Ich habe nämlich ein Rohr, in welchem freies Jod neben Schwefelsäure u. s. w. vorhanden, bei dem aber schon alle Kohlensäure entfernt war, gewogen, dann mehrfach erhitzt und ausgepumpt und wieder gewogen, ohne dafs eine Abnahme desselben zu bemerken war, wie folgende Zahlen beweisen :

Erstes Gewicht 57,0255, nach dreimaligem Erhitzen und Auspumpen war dasselbe 57,0259, nach dreimaligem Erhitzen und Auspumpen war dasselbe 57,0259, nach zweimaligem Erhitzen und Auspumpen war dasselbe 57,0259.

Nachdem ich jetzt die Beschreibung der Vorversuche vollendet, gehe ich zu den Einzelheiten bei der Analyse selbst über und bemerke zunächst über die Kügelchen, in welchen die Substanzen abgewogen werden, dafs sie so beschaffen sein müssen, dafs sie sich leicht zerschlagen lassen *). Man

*) Die bis jetzt allgemein benutzten Kügelchen sind hier nicht brauchbar, weil in der capillaren Spitze leicht etwas Substanz

bläst sie aus einer dünnwandigen 2 Millimeter weiten Glasröhre; sie haben die Form von Figur 1 auf Tafel I. Sie werden sorgfältig gereinigt und getrocknet, sodann gewogen. Nach dem Einfüllen der Substanz wird das Kügelchen vor der Lampe zugeschmolzen; seine Form ist dann in der zweiten Figur abgebildet. Es wird jetzt wieder (mit dem abgezogenen dazu gehörigen Stück, Figur 3) gewogen. Die Zunahme giebt die zur Analyse verwendete Menge Substanz *).

Die Röhre, in welcher die Analyse ausgeführt wird, ist ein Stück einer weiten Verbrennungsröhre, deren Länge so gewählt wird, dafs sie stehend gewogen werden kann. (Man kann dieselbe dann 2 bis 3 Mal benutzen.) Vor der Benutzung mufs sie natürlich gereinigt und getrocknet werden. — Ist das Kügelchen, die abgewogene Menge jodsauren Silbers und die Schwefelsäure in das Rohr gebracht, so wird dasselbe zu einem etwa 4 MM. dicken und 6 MM. langen Halse ausgezogen, welcher in die capillare Spitze endigt. Die Fig. 5 soll ein so hergerichtetes Rohr darstellen. Wie schon oben bemerkt mufs das Rohr vor dem Zuschmelzen vollständig erkaltet sein, damit die darin enthaltene Luft die Temperatur der Umgebung hat.

---

zurückbleibt, die von der hier vorhandenen zähen Flüssigkeit nicht herausgespült wird und daher der Oxydation entgeht.

*) Statt der beschriebenen Kügelchen können auch kleine Cylinderchen, die aus einer weiten Glasröhre geblasen sind und auf welche ein Glasstöpsel aufgeschliffen ist, mit Vortheil benutzt werden. Diese bringt man verschlossen in das Rohr und wird nach dem Zuschmelzen des letzteren der Stöpsel durch gelindes Erwärmen oder Aufklopfen herausgetrieben. Bei den folgenden Analysen wurden sie jedoch selten angewendet, da sie beim Trocknen leicht springen und das Herstellen derselben wegen des aufzuschleifenden Stöpsels immer zeitraubend ist. Uebrigens sind sie neuerdings käuflich zu haben.

Das Erhitzen des Rohres geschieht zweckmäfsig in einem Luftbade *). Die nöthige Temperatur ist von der zu analysirenden Substanz abhängig. Gehört diese nicht zu den schwierigst oxydirbaren Körpern (wie z. B. Graphit u. s. w.), so genügt eine Temperatur von 200° jedenfalls zur vollständigen Verbrennung, wenn man das Rohr 1 bis 2 Stunden auf derselben erhält. Um dasselbe wägen zu können, wird es an einem dicken Platindraht aufgehängt, an den mehrere Ringe gedreht sind. Figur 4 veranschaulicht die einfache Vorrichtung, die gegen ein Herunterfallen des Rohres von der Wage und eine hierdurch entstehende Explosion schützt.

Das Aufblasen des Rohres besteht darin, dafs man die äufserste Spitze desselben in der Flamme zum Glühen bringt, wodurch dieselbe erweicht wird und dem inneren Druck nachgiebt, indem sie platzt. Es entweicht so ein Theil der Kohlensäure. Es wird dann, wie schon oben bemerkt, das Rohr an dem mit Flüssigkeit erfüllten Theil erhitzt, indem man diesen direct in die Flamme hält. Es mufs diefs besonders anfangs sehr vorsichtig geschehen; durch gelindes Schütteln kann das Austreiben der Kohlensäure befördert werden. Es bildet sich auf diese Weise im Rohr gewissermafsen eine Kohlensäureatmosphäre, die dem weiteren Austreiben dieses Gases aus der Schwefelsäure hindernd wäre. Defshalb wird die Luft im Rohr nach dem Erkalten desselben ausgepumpt und nach wenigen Minuten durch neue ersetzt. Zu diesem Zweck dient folgende Vorrichtung (siehe Figur 6). Ein Kugelrohr *A*, das mit reinem Schwefelsäurehydrat (zum Theil) gefüllt ist **), steht auf der einen Seite durch ein Caoutchoucrohr

*) Siehe Carius : über die Bestimmung des Cl, S u. s. w. (l. c.)

**) Diese Schwefelsäure mufs von Zeit zu Zeit erneuert werden, da der Wassergehalt derselben den der Schwefelsäure im Rohr *C* nicht übersteigen darf.

mit der Luftpumpe in Verbindung, während die andere Seite mit einem gebogenen Glasrohr *B* verbunden ist, an welches ein weiteres Stück geschmolzen ist. Das untere Ende des letzteren ist (durch Zusammenfallenlassen vor der Glasbläser lampe) wieder verengt und wird dieser Theil mit dem schon erwähnten Halse des zur Analyse benutzten Rohres *C* mittelst eines Caoutchoucs verbunden. Das Zwischenrohr *B* dient dazu, um beim Anstecken das Abbrechen der Spitze zu verhüten. An dem Caoutchoucrohr *D*, welches die Verbindung mit der Luftpumpe herstellt, ist eine Klemmschraube, mittelst der man nach dem Auspumpen das Eintreten der Luft in *C* beliebig reguliren kann. — Nach dem Erhitzen, das höchstens bis 60° getrieben werden darf, wird *C* sofort mit *B* verbunden, damit die beim Erkalten eintretende Luft getrocknet wird. — Nachdem das Rohr mehrmals erhitzt und ausgepumpt war, wird es wieder gewogen. Es wird dann abermals erwärmt, luftleer gemacht und gewogen u. s. w., bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen. (Dafs diefs überhaupt eintritt, beweist schon, dafs ein nur unwägbarer Verlust an Jod vorhanden ist.) Die Differenz zwischen der ersten und letzten Wägung giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Das Rohr wird dann geöffnet, indem man dasselbe unterhalb des Halses anfeilt und an diese Stelle einen glühenden Glasfaden hält, wodurch ein Sprung entsteht, so dafs man den Kopf des Rohres abbrechen kann; nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Inhalt desselben vorsichtig in einen Kolben gebracht, der am Zweckmäfsigsten verschliefsbar ist. Beim Zusatz von Wasser verschwindet das freie Jod wieder, indem sich Jodsilber und jodsaures Silber bildet. Man erwärmt jetzt den (verschlossenen) Kolben auf dem Wasserbade, bis der anfangs schwärzliche Niederschlag (der noch geringe Mengen freien Jods enthält) gelblichweifs geworden ist und sich voll-

ständig abgesetzt hat. Die überstehende klare Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in ein grofses Becherglas gegossen und der Niederschlag noch zweimal decantirt, indem man das Waschwasser wieder in das Becherglas bringt, so dafs in dem Kolben neben dem Jodsilber und jodsauren Silber nur wenige Tropfen Wasser bleiben. Man setzt jetzt einen Ueberschufs von Jodkalium zu. (Wäre diefs vor dem Auswaschen des Niederschlags geschehen, so wäre durch die Schwefelsäure aus dem Jodkalium Jod abgeschieden worden.) Es löst sich dann Alles zu einer klaren, freies Jod enthaltenden Lösung auf, der man noch wenige Tropfen reiner Salzsäure (welche so verdünnt ist, dafs sie mit Jodkalium und Stärke keine Bläuung hervorbringt) zusetzt, um sicher alles jodsaure Silber zersetzt zu haben. Hierauf verdünnt man mit Wasser.

Die vom Silbersalz abgegossene Flüssigkeit enthält auch geringe Mengen Jodsäure, indem jodsaures Silber in Wasser nicht ganz unlöslich ist und beim Abgiefsen immer kleine Quantitäten des Niederschlags zum Waschwasser gelangen. Dieses mufs daher auch mit Jodkalium versetzt werden, doch darf es nicht sofort geschehen, da dasselbe noch zu wenig verdünnt ist. Würde man aber so viel Wasser zusetzen, dafs die Schwefelsäure mit Jodkalium keine Jodausscheidung mehr bewirkte (wozu ungefähr 500 Grm. Wasser nothwendig sind), so würde man einen kleinen Fehler begehen, indem man diese Wassermenge nachher blau färben müfste. Das Verdünnen geschieht defshalb durch einen Cylinder schwefliger Säure *). Hierauf werden so oft kleine Portionen von

*) So scharf die Reaction von Jod auf Stärke auch ist, so gehörten doch, wenn sie in einer sehr verdünnten Flüssigkeit vorgenommen wird, immerhin mefsbare Mengen Jod dazu, dieselbe hervorzubringen. Ich habe mich überzeugt, dafs erst durch 0,001 Grm. Jod 500 Wasser deutlich blau werden. Der Fehler, der hierdurch

Jodkalium zugegeben, bis dabei keine Röthung mehr am Boden des Becherglases eintritt. Alsdann wird die Hauptmenge des Jods aus dem Kolben in das Becherglas gebracht und in gewöhnlicher Weise titrirt, indem man noch so viele Cylinder schwefliger Säure zusetzt, bis die Lösung farblos wird, und nach dem Hinzufügen der Stärkelösung so viele Cubikcentimeter der Normaljodlösung eintropft, bis die Bläuung eintritt. Schliefslich mufs der Gehalt der schwefligen Säure durch Titriren eines Cylinders derselben bestimmt werden. Man findet dann die ausgeschiedene Menge Jod $i$ gleich

$$i = a\,(nt - t_1)$$

wo $a$, $n$, $t$, $t_1$ die oben eingeführte Bedeutung haben. Aus $i$ ergiebt sich die nicht zur Oxydation verbrauchte Menge Sauerstoff $o_r$

$$o_r = \frac{i \,.\, 8}{127}.$$

In dem abgewogenen Gewicht $b$ von jodsaurem Silber war $o_b$ Sauerstoff vorhanden, wo

$$o_b = \frac{o_p \,.\, b}{100}$$

$o_p$ bezeichnet wie oben den Procentgehalt des jodsauren Silbers an Sauerstoff.

Es ist daher die zur Oxydation des organischen Körpers verbrauchte Menge von Sauerstoff $o_v$:

$$o_v = o_b - o_r.$$

Schliefslich ist die in der Substanz enthalten gewesene Wasserstoffmenge $h$:

$$9\,h = o_v + a - A,$$

wo $a$ das Gewicht der zur Analyse benutzten Verbindung und $A$ die Menge der gefundenen Kohlensäure bedeutet.

---

entsteht, gleicht sich bei Titrirungen, bei denen keine grofsen Quantitäten von Flüssigkeit in Bezug auf ihren Jodgehalt geprüft werden sollen, von selbst aus; hier wird derselbe umgangen, wenn die schwefelsaure Lösung durch einen Cylinder schwefliger Säure verdünnt wird.

Es folgen jetzt die Versuche, welche zur Begründung der Methode ausgeführt wurden. Es bedeuten dabei $a$ das Gewicht der Substanz, $b$ das Gewicht des jodsauren Silbers, $A$ die durch den Versuch bestimmte Menge von Kohlensäure, $o_v$ die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs, $O_v$ dieselbe, wenn sie in Procenten von $a$ ausgedrückt ist, ferner haben $\alpha$, $n$, $t$ und $t_1$ die schon oben eingeführte Bedeutung.

I. *Bernsteinsäure* $C_4H_6O_4$ — Dieselbe war durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 100° getrocknet.

1. *Versuch.* $a = 0{,}1283$; $b = 0{,}8735$; $A = 0{,}1908$; $n = 2$ $t = 54{,}9$; $t_1 = 24{,}7$; $nt - t_1 = 85{,}1$; $o_v = 0{,}1188$; $\alpha = 0{,}005312$.
2. *Versuch.* $a = 0{,}1402$; $b = 1{,}0076$; $A = 0{,}2081$; $n = 3$; $t = 50{,}7$; $t_1 = 36{,}0$; $nt - t_1 = 116{,}1$; $o_v = 0{,}1309$; $\alpha = 0{,}005312$.

| | berechnet | gefunden 1. | gefunden 2. |
|---|---|---|---|
| C | 40,67 | 40,57 | 40,50 |
| H | 5,08 | 4,89 | 4,98 |
| $O_v$ | 94,91 | 92,63 | 93,35 |

II. *Benzoësäure-Methyläther* $C_8H_8O_2$. — Derselbe war aus reiner Benzoësäure und Methylalkohol dargestellt; durch wiederholte fractionirte Destillation wurde er von den Nebenproducten getrennt. Der Siedepunkt des der Analyse unterworfenen Theils war 198°.

1. *Versuch.* $a = 0{,}0962$; $b = 1{,}4653$; $A = 0{,}2484$; $n = 3$; $t = 50{,}6$; $t_1 = 25{,}4$; $nt - t_1 = 126{,}4$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}2049$.
2. *Versuch.* $a = 0{,}1099$; $b = 1{,}6575$; $A = 0{,}2840$; $n = 3$; $t = 48$; $t_1 = 5{,}6$; $nt - t_1 = 138{,}4$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}2333$.

| | berechnet | gefunden 1. | gefunden 2. |
|---|---|---|---|
| C | 70,59 | 70,37 | 70,47 |
| H | 5,88 | 6,07 | 5,99 |
| $O_v$ | 211,8 | 212,7 | 221,2 |

III. *Aether* $C_4H_{10}O$. — Derselbe war durch Abwaschen mit Wasser von Alkohol befreit, dann über Chlorcalcium getrocknet, hierauf destillirt worden. Das Destillat war in einem sorgfältig verschlossenen Kölbchen, welches frisch geglühtes kohlensaures Kali enthielt, aufbewahrt worden. Trotzdem war derselbe, wie die Versuche zeigen, nicht ganz wasserfrei.

1. *Versuch.* $a = 0{,}0580$; $b = 1{,}1531$; $A = 0{,}1373$; $n = 3$; $t = 47{,}6$; $t_1 = 12{,}0$; $nt - t_1 = 130{,}8$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}1507$.
2. *Versuch.* $a = 0{,}0774$; $b = 1{,}5161$; $A = 0{,}1830$; $n = 4$; $t = 47{,}4$; $t_1 = 23{,}5$; $nt - t_1 = 166{,}1$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}2001$.
3. *Versuch.* $a = 0{,}0827$; $b = 1{,}5865$; $A = 0{,}1961$; $n = 3$; $t = 52{,}5$; $t_1 = 0{,}3$; $nt - t_1 = 157{,}2$; $o_v = 0{,}2150$; $\alpha = 0{,}005312$.

| | berechnet | gefunden 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| C | 64,86 | 64,59 | 64,51 | 64,69 |
| H | 13,52 | 13,66 | 13,57 | 13,64 |
| $O_v$ | 259,5 | 259,8 | 258,5 | 259,9. |

IV. *Naphtalin* $C_{10}H_8$. — Dasselbe war durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

1. *Versuch.* $a = 0{,}0794$; $b = 1{,}7650$; $A = 0{,}2726$; $n = 3$; $t = 67{,}8$; $t_1 = 27{,}4$; $nt - t_1 = 176{,}0$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}2388$.
2. *Versuch.* $a = 0{,}0848$; $b = 1{,}8559$; $A = 0{,}2914$; $n = 3$; $t = 66{,}5$; $t_1 = 22{,}1$; $nt - t_1 = 177{,}4$; $o_v = 0{,}2536$; $\alpha = 0{,}005312$.

| | berechnet | gefunden 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| C | 93,76 | 93,65 | 93,74 |
| H | 6,26 | 6,38 | 6,15 |
| $O_v$ | 300,00 | 300,8 | 299,0. |

V. *Amylalkohol* $C_5H_{12}O$. — Der Siedepunkt desselben war 132°.

$a = 0{,}0896$; $b = 1{,}7445$; $A = 0{,}2237$; $n = 3$; $t = 55{,}8$; $t_1 = 12{,}4$; $nt - t_1 = 155{,}0$; $\alpha = 0{,}005089$; $o_v = 0{,}2445$.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| C | 68,19 | 68,11 |
| H | 13,63 | 13,68 |
| $O_v$ | 272,7 | 272,9. |

VI. *Graphit* aus Indien *). — Ich benutzte denselben in dem Zustand, in welchem ich ihn von Herrn Geheimerath Bunsen erhalten hatte. (Er war pulverisirt, aber nicht getrocknet.)

1. *Versuch.* $a = 0{,}0853$; $b = 1{,}6103$; $A = 0{,}2975$; $n = 3$; $t = 62{,}2$; $t_1 = 43{,}5$; $nt - t_1 = 143{,}1$; $o_v = 0{,}2237$; $\alpha = 0{,}005312$.

2. *Versuch.* $a = 0{,}0788$; $b = 1{,}5027$; $A = 0{,}2745$; $n = 3$; $t = 55{,}8$; $t_1 = 32{,}7$; $nt - t_1 = 134{,}7$; $\alpha = 0{,}005312$; $o_v = 0{,}2083$.

Diefs ergiebt :

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| C | 95,15 | 95,04 |
| H | 1,50 | 1,78. |

Um diese Versuche zu controliren, wurde der Graphit einer gewöhnlichen Verbrennung unterworfen, indem derselbe in einem Platinschiff abgewogen, dieses in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt und mehrere Stunden lang Sauerstoff übergeleitet wurde. Kohlensäure und Wasser wurden wie üblich aufgefangen. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Platinschiff abermals gewogen. Die zurückgebliebene Asche war roth gefärbt durch Eisenoxyd, welches auch schon bei dem unverbrannten Graphit bemerklich war.

Es ergaben 0,1557 Grm. Graphit 0,5458 Kohlensäure, 0,0130 Wasser und 0,0037 Asche.

Schliefslich wurde eine Wasserbestimmung im Graphit gemacht :

0,4324 Grm. Graphit zeigten nach dem Erhitzen auf 120° eine Abnahme von 0,0006 Grm.

*) Er wurde erst bei einer Temperatur über 200° vollständig oxydirt.

Aus diesen Daten sind die folgenden Resultate berechnet:

| | | Neue Methode | |
|---|---|---|---|
| | Verbrennung | 1. | 2. |
| C | 95,60 | 95,15 | 95,04 |
| H | 0,93 | 1,50 | 1,78 |
| Asche | 2,38 | 2,38 | 2,38 |
| Wasser | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| | 99,05 | 99,17 | 99,34. |

Es ist sehr möglich, dafs die Differenzen, welche die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen bei den verschiedenen Methoden zeigen, daher rühren, dafs bei der Verbrennung ein Theil des gebildeten Wassers durch den Sauerstoff aus dem Chlorcalciumrohr weggeführt und in dem Röhrchen mit festem Kali abgegeben wird.

Es soll jetzt von einer Controle der Wasserstoffbestimmung die Rede sein, welche bei den vorhergehenden Versuchen nicht angewendet wurde, die aber in manchen Fällen doch von Nutzen sein kann. Zur Anwendung derselben mufs bestimmt werden das Gewicht des Rohres, das der Schwefelsäure und der Glassplitter, was durch vier Wägungen erreicht wird. Es wird zuerst das leere und trockene Rohr gewogen, dann Schwefelsäure hineingegossen und wieder gewogen; dann Substanz und jodsaures Silber hineingebracht und das Rohr in der Weise ausgezogen, dafs das Gewicht des dabei wegfallenden Theils bestimmt werden kann. Endlich müfste auch das Kügelchen mit Substanz ohne das Stück Figur 3 gewogen werden; doch kann man sich diese Wägung sparen, wenn man auch diefs überflüssige Glas in das Rohr bringt.

Zieht man die Summe der Gewichte von Rohr, Schwefelsäure und Glassplitter ab von dem Gewicht des Rohres nach Entfernung der Kohlensäure, so erhält man die Summe der Gewichte von entstandenem Wasser plus Jodsilber und noch

vorhandenem jodsaurem Silber. Die Menge der letzteren ist durch die Titrirung bestimmt, man findet hier also das Gewicht des gebildeten Wassers.

*Methode zur Sauerstoffbestimmung.*

Schon im Anfang dieser Abhandlung habe ich bemerkt, dafs die Gleichung *3* :

$$o = A\,\frac{16}{22} + B\,\frac{8}{9} - D \qquad 3$$

(wo die früheren Bezeichnungen beibehalten sind) zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts $o$ der Substanz führen kann, wenn man den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt $c$ und $h$ als bekannt voraussetzen darf und $D$ durch einen Versuch bestimmt hat. Die Gleichung *3* kann aber auch geschrieben werden :

$$o = c.\frac{16}{6} + h.8 - D \qquad 6$$

und sieht man bei dieser Form am Besten ein, dafs wenn auch die *3* durch den directen Versuch ermittelten Gröfsen $c$, $h$ und $D$ der Wahrheit sehr nahe kommen, diefs trotzdem von $o$ nicht behauptet werden kann, indem ja in der Gleichung *6* der Fehler des Wasserstoffs mit 8 multiplicirt wird und daher die Sauerstoffbestimmung, wenn auch der Fehler beim Kohlenstoff nach der entgegengesetzten Richtung liegt, wie der von $h$ und $D$, im Allgemeinen doch nicht die Genauigkeit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung erreichen kann.

Das Ebengesagte hat allgemeine Gültigkeit und findet seine Begründung im Princip der Elementaranalyse, auf welchem alle bis jetzt bekannten Methoden beruhen und welches in der Oxydation der Substanzen beruht.

Ich will jetzt einen Weg zeigen, auf welchem diesem Uebelstand abzuhelfen ist und durch den man zu einer genauen Kenntnifs des Sauerstoffgehalts eines organischen Körpers gelangen kann. Es besteht derselbe einfach darin, dafs

man diese neue Methode der Elementaranalyse mit der älteren allgemein verbreiteten verbindet *).

Denken wir uns von irgend einem organischen Körper, dessen vollständige Zusammensetzung ermittelt werden soll, zwei Analysen gemacht, die eine nach der älteren, die zweite nach dieser neuen Methode, so erhalten wir die vier Gleichungen :

$$c = a; \qquad h = b; \qquad c = a'; \qquad o_v = d$$

wo $a$ und $b$ die bei der gewöhnlichen Verbrennung erhaltenen Werthe für den Kohlenstoff und Wasserstoff, während $a'$ und $d$ die Zahlen bedeuten, welche die im Vorhergehenden beschriebene Methode für den Kohlenstoff und den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff geliefert hat. Es müssen ferner $c$, $h$, $o$ und $o_v$ den folgenden zwei Gleichungen genügen :

$$o + o_v = c\frac{8}{3} + h.8 \qquad 3$$

$$c + h + o = 100 \qquad 4,$$

wo angenommen $c$, $h$, $o$ und $o_v$ (also auch $a$, $b$, $a'$ und $d$) in Procenten in Bezug auf die angewandte Substanz ausgedrückt sind. Durch Elimination von $o$ geben *3* und *4* :

$$o_v = c\frac{11}{3} + 9h - 100. \qquad 7$$

Es bleiben uns daher fünf Gleichungen zur Bestimmung der drei darin vorkommenden Unbekannten $c$, $h$ und $o_v$.

Da aber hier mehr Gleichungen als gesuchte Gröfsen vorhanden sind, so kann zur Auffindung der letzteren nach

*) Es mufs hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dafs eine Analyse nach der neuen Methode, wenn damit die eben angegebene Controle verbunden wird, schon zur Bestimmung der drei Gröfsen $c$, $h$ und $o$ führen kann, wo freilich in Folge der eben angegebenen Gründe $o$ keinen sehr genauen Werth erhält. Man hätte nämlich nur nöthig, aus den Controlwägungen und der Titrirung $h$ zu berechnen. Gleichung *3* giebt dann $o$.

der Methode der kleinsten Quadrate verfahren werden *). Dieselbe lehrt, dafs

$$\Sigma g x^2 = \text{Minimum} \qquad 8,$$

wo die $g$ die Gewichte der zur Bestimmung von $a\ b\ a'\ d$ in Anwendung gebrachten Methoden und die $x$ die wahrscheinlichsten Fehler, die in $a\ b\ a'\ d$ vorkommen, bedeuten. Die letzteren sind aber gleich den Differenzen zwischen den wahren oder wahrscheinlichsten Werthen von $c$, $h$ und $o_v$ und den gefundenen; d. h. sie sind :

$$c-a; \qquad c-a'; \qquad h-b; \qquad o_v-d,$$

oder auch, wenn für $o_v$ der Werth aus Gleichung 7 gesetzt wird :

$$c-a; \quad c-a'; \quad h-b; \quad c\,\frac{11}{3} + h.9 - 100 - d.$$

Es schreibt sich daher Gleichung 8 :

$$g_1(c-a)^2+g_2(c-a')^2+g_3(h-b)^2+g_4\left(\frac{11}{3}c+9h-100-d\right)^2=\text{Minimum.} \qquad 9$$

In der Differentialrechnung wird bewiesen, dafs diese Gleichung erfüllt, wenn die Differentialquotienten der linken Seite nach den gesuchten Gröfsen $c$ und $h$ gleich Null sind. Wir erhalten so die zwei Gleichungen :

$$g_1(c-a) + g_2(c-a') + g_4 \cdot \frac{11}{3}\left(\frac{11}{3}c+9h-100-d\right) = 0$$

$$g_3(h-b) + 9\,g_4\left(\frac{11}{3}c + 9h - 100 - d\right) = 0.$$

Durch Auflösung dieser Gleichungen nach $c$ und $h$ findet man :

$$c\left(\frac{121}{9}g_3g_4 + (g_1+g_2)(g_3+81\,g_4)\right)$$

$$= (g_1a+g_2a')(g_3+81\,g_4) + g_3g_4\left(\frac{1100}{3} + \frac{11}{3}d - 33b\right). \qquad 10$$

*) Alle Bedingungen sind freilich nicht erfüllt, da diese Methode voraussetzt, dafs die bei den Versuchen vorkommenden Fehler eben so gut positiv wie negativ sein können, was hier nicht ganz erfüllt ist.

$$h\left(\frac{121}{9} g_3 g_4 + (g_1 + g_2)(g_3 + 81 g_4)\right)$$

$$= g_3 b\left(g_1 + g_2 + \frac{121}{9} g_4\right) + 3 g_4 [3(g_1 + g_2)(1000 + d) - 11 g_1 a + 11 g_2 a']. \quad 11$$

In diesen beiden Gleichungen sind noch die $g$, die Gewichte der Methoden unbekannt. Es verhalten sich aber diese umgekehrt wie die Quadrate gleich wahrscheinlicher Fehler bei diesen Methoden. Um solche auch zu finden wurden bei einer sehr grofsen Zahl (ungefähr 200) von Analysen *) organischer Körper, welche nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode ausgeführt waren, die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen verglichen mit den aus der Zusammensetzung der Substanz berechneten Werthen und die Differenz als Fehler angenommen.

Aus den Fehlern aller Analysen wurde das Mittel genommen; die so gefundenen Zahlen können dann wohl als mittlere Fehler $x_1$ und $x_3$ der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gelten. Aehnlich bin ich verfahren, um die mittleren Fehler $x_2$ und $x_4$ der Kohlenstoff- und Sauerstoffbestimmung bei der neuen Methode zu finden, nur dafs mir hier weniger Analysen zu Gebote standen. Die Zahlen, welche ich so erhielt, sind die folgenden, wobei sie sich auf Procente der zur Analyse angewandten Substanz beziehen:

$$x_1 = 0{,}24; \quad x_2 = 0{,}145; \quad x_3 = 0{,}125; \quad x_4 = 0{,}89.$$

---

*) Es dienten hierzu Analysen aus veröffentlichten Arbeiten von Carius, Hofmann, Kekulé, Kolbe und Strecker. Anfangs hatte ich vor, Analysen von Bunsen, Liebig und Wöhler zu diesem Zweck zu benutzen, doch habe ich diefs wieder aufgegeben, da ich diese sämmtlich hätte umrechnen müssen, weil die Atomgewichte jetzt anders bestimmt sind. Auch zog ich defshalb neuere Analysen vor, weil alle Instrumente und namentlich die Wagen fortwährend Verbesserungen erfahren.

Diese mittleren Fehler können als gleich wahrscheinlich angesehen werden. Ihre Quadrate verhalten sich fast wie 4 zu 1,5 zu 1 zu 54.

Da nun in den Gleichungen *10* und *11* nur die Verhältnisse der Gewichte vorkommen, so können wir setzen:

$$g_1 = 13{,}5;\quad g_2 = 36;\quad g_3 = 54;\quad g_4 = 1\ ^*).$$

Es gehen bei Annahme dieser Werthe *10* und *11* über in

$$7408{,}5\ c = 19800 + 198\ d + 1822{,}5\ a + 4860\ a' - 1782\ b. \qquad 12$$

$$7408{,}5\ h = 44550 + 445{,}5\ d + 3399\ b - 445{,}5\ a - 1188\ a'. \qquad 13$$

Sind hieraus $c$ und $h$ bestimmt, so giebt Gleichung *3* oder *4* den Sauerstoffgehalt $o$ der Substanz, der jetzt im Allgemeinen gerade so genau sein wird, wie $c$ oder $h$.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, diese Methode der Elementaranalyse auch für solche organische Verbindungen anzuwenden, welche neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch andere Elemente enthalten, und hoffe die hierhergehörigen Resultate bald veröffentlichen zu können.

Schliefslich spreche ich Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium die beschriebenen Versuche ausgeführt sind, meinen Dank aus für seinen Beistand, den er mir sehr reichlich zu Theil werden liefs.

Heidelberg, im Februar 1865.

*) Die Bestimmung dieser Gewichte ist keine genaue zu nennen, da die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus der Zusammensetzung berechneten Werthen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht nur von dem Fehler der Methode, sondern auch von der Reinheit der zur Analyse verwendeten Substanz abhängen. Diefs gilt daher auch von den Gewichten. Doch habe ich durch Benutzung einer grofsen Zahl von Analysen diese Abhängigkeit auf ein Minimum zu reduciren gesucht.

# Notizen aus Untersuchungen über die Säuren der Milchsäure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa* *).

## II. Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Methyl.

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 12. Januar 1865.)

In unserer früheren Mittheilung **) über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl beschrieben wir ein Verfahren, welches die Anwendung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale bei der Bildung dieser Reihe von Säuren, mit deren Untersuchung wir jetzt beschäftigt sind, entbehrlich macht. Wir gaben damals an, dafs bei der Ausführung dieses Verfahrens der die zur Einwirkung kommenden Substanzen enthaltende Kolben während etwa 24 Stunden in Wasser getaucht wurde, dessen Temperatur allmälig von 70 bis 100° C. gesteigert wurde, bis die Mischung zu einer gelblichen gummiartigen Masse geworden war, welche bei der Destillation ein Gemische von Wasser, Alkohol und dem Aether der neuen Säure lieferte. Wir haben später gefunden, dafs es vortheilhafter ist, die Einwirkung während viel längerer Zeit bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen zu lassen, wodurch an der Stelle des gummiartigen Productes ein krystallinisches erhalten wird,

*) Als die erste Notiz aus dieser Reihe von Untersuchungen wurde die Mittheilung über die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl, vgl. diese Annalen CXXXIII, 80, veröffentlicht. *D. R.*

**) Diese Annalen CXXXIII, 80.

welches bezüglich der Ausbeute an dem Aether ein viel besseres Resultat giebt.

Zur Einleitung der Reaction, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung abgiebt, verfuhren wir in folgender Weise. Eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Methyl, im Verhältnifs von 2 At. des ersteren auf 1 At. des letzteren, wurde in einen geräumigen Kolben gebracht und so viel Zink zugesetzt, dafs dieses eben durch jene Mischung überdeckt war. Wir ziehen es vor, Zink anzuwenden, welches bereits zu einer früheren Operation gedient hatte, da es dann nicht nur rascher, sondern auch bei viel niedrigerer Temperatur einwirkt. Die für die Vollendung einer Operation nöthige Zeit ist etwa 96 Stunden, bei einer Temperatur von 30 bis 50° C. Während der ersten 18 bis 20 Stunden findet anscheinend keine Einwirkung statt, sofern die Flüssigkeit ganz klar bleibt und das Zink nicht angegriffen zu werden scheint; aber nachher zeigt sich eine strohgelbe Färbung, die langsam an Intensität zunimmt, und die Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse von Krystallen, welche bei 50° C. kaum schmelzen. Die Operation kann jetzt als beendigt betrachtet werden, obgleich eine beträchtliche Menge von der Mischung der beiden Aether noch unangegriffen ist. Wird jetzt Wasser ganz allmälig zugesetzt, bis sein Volum das Dreifache von dem der krystallinischen Masse beträgt, so tritt ein reichliches Aufbrausen ein; oxalsaures Zink und Zinkoxyd werden in grofser Menge gebildet, während bei dem Erhitzen Alkohol nebst einer beträchtlichen Menge eines ätherartigen Körpers, zugleich mit dem unangegriffen gebliebenen Jodäthyl, übergeht. Zusatz von Wasser zu dem Destillat bewirkt eine annähernde Scheidung des ätherartigen Theils von dem alkoholischen; der erstere wird dann decantirt und zur Abscheidung von Alkohol und Jodäthyl der Destillation unterworfen. Wenn der Siedepunkt auf 100° C. gestiegen ist, wird die in

der Retorte noch rückständige Flüssigkeit 12 Stunden lang über Chlorcalcium gebracht und dann abermals der Destillation unterworfen, wo der Siedepunkt fast sofort auf 165° C. steigt (bei 29,85 engl. Zoll Barometerstand), bei welcher Temperatur die ganze Menge der noch rückständigen Flüssigkeit übergeht. Die Analyse dieser Flüssigkeit ergab Zahlen, welche der Formel $C_7H_{14}O_3$ genau entsprechen. Die Zersetzung dieser Aetherart mittelst Baryt, welche weiter unten beschrieben wird, zeigt, dafs dieselbe der Methyläther einer Säure von der Zusammensetzung und auch von dem Schmelzpunkt der Leucinsäure ist. Die Zusammensetzung dieser Aetherart läfst sich somit ausdrücken durch die Formel

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OCH_3\end{cases}.$$

Das leucinsaure Methyl ist eine farblose, durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherartigem Geruch, welcher nur entfernte Aehnlichkeit mit dem des leucinsauren Aethyls hat. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sein specifisches Gewicht ist = 0,9896 bei 16,5° C.; es siedet bei 165° und destillirt ohne Zersetzung. Eine Bestimmung seiner Dampfdichte gab die Zahl 4,84; nach der oben gegebenen, einer Condensation auf 2 Vol. ($H_2O$ = 2 Vol.) entsprechenden Formel berechnet sich die Dampfdichte zu 5,03.

Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien wird diese Aetherart, selbst in der Kälte, leicht zersetzt, unter Bildung von Methylalkohol und einem leucinsauren Salz der angewendeten Base. Eine gewisse Menge der Aetherart wurde in dieser Weise mit Barytlösung zersetzt und der überschüssige Baryt dann beseitigt. Durch Verdampfen der Flüssigkeit wurde eine krystallinische, in Wasser, Alkohol und

Aether sehr leicht lösliche Masse erhalten, deren Analyse Zahlen ergab, welche mit den nach der Formel des leucinsauren Baryts

$$C_4\begin{cases}(C_2H_5)_2\\(C_2H_5)_2\\(OH)_2\\\hline O_2\\O\\O\end{cases}Ba$$

sich berechnenden genau stimmen. — Wird dieses Barytsalz mit der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit im leeren Raume eingedampft, so scheidet sich die Säure in prächtigen Krystallen aus, deren krystallographische Untersuchung zu übernehmen Prof. Miller die Freundlichkeit hatte. Diese Krystalle sind leicht löslich in Aether, in Alkohol und in Wasser. Die Säure ist fettig anzufühlen und fast geruchlos. Sie sublimirt leicht bei 50° C. und langsam selbst bei gewöhnlicher Temperatur, denn eine kleine Menge der Säure verschwand auf einem Uhrglas liegend allmälig, obgleich sie in anderer Beziehung luftbeständig ist. Sie schmilzt bei 74,5° C. Zahlreiche Analysen ergaben die von der Formel

$$C_5\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OH\end{cases}$$

geforderten Zahlen.

Leucinsaures Silber wurde dargestellt durch Zusatz von Silberoxyd zu einer heifsen Lösung der Säure. Nach dem Concentriren der filtrirten Flüssigkeit im luftleeren Raum krystallisirt es in glänzenden seideartigen Fasern, die der Schale fest anhängen. In diesem Zustand ist das Salz wasserfrei, und es wird kaum bei längerem Erwärmen auf 100° C.

mifsfarbig. Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche mit den nach der Formel

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OAg\end{cases}$$

sich berechnenden genau übereinstimmen.

Obgleich diese Säure dieselbe procentische Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und denselben Schmelzpunkt besitzt wie die durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxaläther erhaltene Säure, scheint sie doch mit der letzteren nicht identisch zu sein. Das Silbersalz der letzteren Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln, die von einzelnen Mittelpunkten strahlig ausgehend frei in der Schale emporragen und $^1/_2$ At. Wasser enthalten, das bei 100° C. nicht ausgetrieben wird. Dieses Salz ist auch noch darin von dem oben beschriebenen verschieden, dafs es der Hitze eines Dampfbads ausgesetzt rasch mifsfarbig wird. Wir sind jetzt mit einer strengeren Vergleichung der Eigenschaften dieser und anderer in ähnlicher Beziehung stehender Säuren aus der Milchsäure-Reihe beschäftigt.

## III. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf leucinsaures Aethyl.

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 17. Februar 1865.)

Bei der Beschreibung der Bildung von Leucinsäureäther bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther *)

*) Diese Annalen CXXVI, 109.

nahmen wir an, dafs als intermediäres Product Zinko-Leucinsäureäther entstehe, und wir erklärten die Reaction durch folgende Gleichung, in welcher das Zink als einatomiges Metall betrachtet ist :

$$C_2\begin{cases}O\\OC_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{cases} + Zn_2''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OZn'\\O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}Zn'\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

Oxalsäureäther — Zinkäthyl — Zinko-Leucinsäureäther — Zinkäthylat.

Und wir nahmen an, dafs bei Berührung mit Wasser der Zinko-Leucinsäureäther unter Bildung von Leucinsäureäther und Zinkoxydhydrat zersetzt werde :

$$C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OZn'\\O\\OC_2H_5\end{cases} + H_2O = C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OH\\O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}Zn'\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Zinko-Leucinsäureäther — Leucinsäureäther.

Seitdem jene Reactionen in dieser Art ausgedrückt wurden, ist die Ansicht zu allgemeinerer Anerkennung gekommen, dafs das Zink als ein zweiatomiges Metall zu betrachten sei; diefs hat uns die Einwirkung des Zinkäthyls auf Leucinsäureäther zu untersuchen veranlafst, in der Absicht, in befriedigenderer Weise die oben erwähnten Umwandlungen zu erklären, welche Leucinsäureäther als Endresultat haben. Bei Anerkennung der, jetzt nicht mehr zu bezweifelnden, Zweiatomigkeit des Zinks ist es klar, dafs das Zinkäthyl so, wie diefs mehrere andere organometallische Verbindungen thun, durch den Verlust von 1 At. Aethyl aus dem Zustande vollkommener Sättigung in den theilweiser Sättigung übergehen kann, in welchem es dann die Rolle eines einatomigen Radicals spielt.

Dafs das Zinkäthyl bei der Einwirkung von Sauerstoff durch zwei bestimmt verschiedene Phasen chemischer Umwandlung hindurchgeht, ist bereits durch den Einen von uns bei der Beschreibung der Reactionen jenes Körpers ange-

geben worden *); denn wenn man einen Strom von trockenem Sauerstoffgas durch eine ätherische Lösung von Zinkäthyl leitet, so erfüllen dichte weifse Dämpfe den leeren Raum des Gefäfses, bis etwa die Hälfte von der zur vollständigen Oxydation des Zinkäthyls nöthigen Menge Sauerstoff aufgenommen ist. Dann hört die Bildung weifser Dämpfe gänzlich auf, was die Abwesenheit von freiem Zinkäthyl anzeigt, und in demselben Zeitpunkt beginnt die, bis dahin vollkommen klar gebliebene Flüssigkeit in reichlicher Menge einen weifsen Niederschlag auszuscheiden, dessen Quantität zunimmt bis die andere Hälfte jener Sauerstoffmenge absorbirt ist. Wird der Oxydationsprocefs unterbrochen wenn die Bildung der weifsen Dämpfe aufhört, so zeigt das Product bei dem Mischen mit Wasser heftiges Aufbrausen, in Folge der Entwickelung von Aethylwasserstoff; liefs man aber die Oxydation vollständig vor sich gehen, so besteht die entstandene weifse feste Masse hauptsächlich aus Zinkäthylat und zeigt in Berührung mit Wasser nicht das geringste Aufbrausen. Die zwei Phasen der Einwirkung beruhen wesentlich darauf, wie das Zink successiv mit den zwei Atomen Aethyl mittelst des zweiatomigen Sauerstoffs verkettet ist. Die erste Phase der Oxydation wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{Zn''\{^{C_2H_5}_{C_2H_5}} + O = \underset{\substack{\text{Zinkäthylo-}\\\text{äthylat.}}}{Zn''\{^{C_2H_5}_{OC_2H_5}}$$

Das auf diese Art entstandene Zinkäthyloäthylat ist vollkommen löslich in Aether, und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\substack{\text{Zinkäthylo-}\\\text{äthylat}}}{Zn''\{^{C_2H_5}_{OC_2H_5}} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{Zinkoxyd-}\\\text{hydrat}}}{Zn''\{^{OH}_{OH}} + \underset{\text{Alkohol}}{^{C_2H_5}_{H}\}O} + \underset{\substack{\text{Aethyl-}\\\text{wasserstoff.}}}{^{C_2H_5}_{H}\}}.$$

*) Diese Annalen XCV, 42.

Bei Behandlung mit trockenem Sauerstoffgas absorbirt das Zinkäthyloäthylat in ätherischer Lösung ein zweites Atom Sauerstoff, und auf dieser weiteren Absorption beruht die oben erwähnte zweite Phase, in welcher sich Zinkäthylat bildet gemäfs der Gleichung :

$$Zn''\begin{cases}C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + O = Zn''\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Wanklyn *) hat zuerst auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz des Zinkmonoäthyls, oder vielmehr des homologen Zinkmonomethyls, und darauf dafs dasselbe sich als ein Radical verhalte, hingewiesen, als er der bei der Darstellung von Zinkmethyl erhaltenen krystallinischen Verbindung die Formel $Zn_2'\begin{cases}CH_3\\J\end{cases}$ beilegte und zugleich diese Verbindung als mit der Quecksilberverbindung $Hg''\begin{cases}CH_3\\J\end{cases}$ analog hinstellte. In neuerer Zeit hat Butlerow **) vorzugsweise die Aufmerksamkeit diesem Verhalten der Verbindungen von Zink mit Alkoholradicalen zugewendet, und es ist ihm gelungen, das Zinkmethylomethylat $Zn''\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases}$ durch Einleiten eines Stromes von trockener Luft in eine Lösung von Zinkmethyl in Jodmethyl fast rein zu erhalten. Butlerow's Erfolg in der Darstellung dieses Körpers, und auch dafs es ihm nicht gelang denselben zu Zinkmethylat umzuwandeln, beruht wohl darauf, dafs das Zinkmethylomethylat in Jodmethyl verhältnifsmäfsig unlöslich ist und in Folge dieses Umstandes das zuerst bei der Oxydation sich bildende Product seiner gröfseren Menge nach vor der weiteren Einwirkung von Sauerstoff bewahrt blieb. Wenn aber Aether als das Lösungsmittel von Zinkäthyl angewendet wird, bleibt

*) Journ. of the Chem. Soc. 1861, p. 127.

**) Bulletin de la Société chimique, Août 1864.

das Oxydationsproduct bis zur Vollendung der ersten Phase in Lösung, und dann wird allmälig Zinkäthylat ausgeschieden, bis die zweite Phase sich vollendet hat. In der That ist in der oben angeführten Abhandlung *) nachgewiesen worden, dafs die Oxydation, statt bei Vollendung der ersten Phase einzuhalten, sogar nach Beendigung der zweiten noch etwas weiter geht, und dafs das dabei entstandene Product eine Zusammensetzung besitzt, welche der von Butlerow dafür angegebenen keineswegs entspricht. Diefs geht deutlich hervor aus den folgenden Zahlen wie auch aus dem Umstand, dafs dieses Product bei dem Mischen mit Wasser nicht im Geringsten Aufbrausen zeigt :

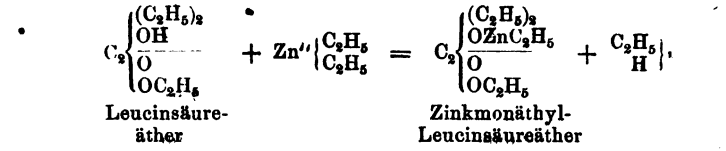
| | Procentische Zusammensetzung nach Butlerow's Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5Zn\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ : | im Mittel der Analysen |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 34,58 | 25,43 |
| Wasserstoff | 7,20 | 5,32 |
| Zink | 46,76 | 42,04 |
| Sauerstoff | 11,51 | 27,21 |
| | 100,00 | 100,00. |

Wird Zinkäthyl zu Leucinsäureäther gesetzt, welcher vorher in einer Kältemischung abgekühlt wurde, so bringt jeder Tropfen der Zinkverbindung, sowie er mit dem Aether in Berührung kommt, ein Zischen hervor, wie wasserfreie Phosphorsäure bei dem Zusatz derselben zu Wasser. Ströme von Aethylwasserstoff werden entwickelt, und das Gemische erstarrt zuletzt zu einer weifsen zähen Masse, welche bei dem Erwärmen schmilzt und nicht unterhalb 100° C. destillirt; ungefähr bei dieser Temperatur tritt eine heftige Einwirkung ein, bei welcher eine grofse Menge Gas entwickelt wird und

*) Diese Annalen XCV, 43 f.

der Rückstand zu einer pechartigen Masse erstarrt, welche bei Behandlung mit Wasser und Destillation etwa den vierten Theil des angewendeten Leucinsäureäthers giebt. Wird die eben erwähnte weifse Masse nicht erhitzt sondern mit Wasser gemischt, so braust sie stark auf, Zinkoxydhydrat wird gebildet und reiner Leucinsäureäther scheidet sich in einer der ursprünglich angewendeten nahezu gleichen Menge ab.

Bei einem quantitativen Versuche wurden 12,93 Grm. Zinkäthyl mit Leucinsäureäther behandelt, so dafs ein Ueberschufs des letzteren vermieden wurde; 15,67 Grm. Leucinsäureäther waren zur Sättigung der angegebenen Menge Zinkäthyl erforderlich, und das Gewicht des entwickelten Aethylwasserstoffs, das mit Sorgfalt bestimmt wurde, betrug 3,08 Grm. Diese Zahlen stimmen sehr genau mit den der folgenden Gleichung entsprechenden :



Leucinsäureäther — Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther

wie aus der folgenden Vergleichung hervorgeht :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Zur Zersetzung von 12,93 Grm. Zinkäthyl erforderliche Menge Leucinsäureäther | 15,55 Grm. | 15,67 Grm. |
| Gewicht des entwickelten Aethylwasserstoffs | 3,04 „ | 3,08 „ |

Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther ist ein farbloser zäher fester Körper, löslich in Aether, aber wie es scheint nicht fähig zu krystallisiren. Er absorbirt Sauerstoff mit Begierde und braust in Berührung mit Wasser heftig auf, unter Wiederbildung von Leucinsäureäther gemäfs der Gleichung :

$$C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\ OZnC_2H_5\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{cases} + 2H_2O = C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\ OH\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\Big\} + Zn''\Big\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$$

Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther — Leucinsäure-äther.

Der Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther vereinigt sich energisch mit Jod; eine ätherische Lösung des letzteren Körpers wird bei Zusatz zu der ersteren Verbindung fast augenblicklich entfärbt, unter Bildung einer grofsen Menge Jodäthyl. In Fortsetzung des eben besprochenen quantitativen Versuches wurden die folgenden Resultate erhalten. Das Product der Einwirkung von 12,93 Grm. Zinkäthyl auf 15,67 Grm. Leucinsäureäther entfärbte so viel von einer ätherischen Jodlösung, als 23,75 Grm. Jod enthielt. Die nach der folgenden Gleichung sich berechnende Menge ist 25,04 Grm.

$$2\,C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\ OZnC_2H_5\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{cases} + J_4 = C_4\begin{cases}(C_2H_5)_4\\ O_2Zn\\ \overline{O_2}\\ (OC_2H_5)_2\end{cases} + ZnJ_2 + 2\,C_2H_5J.$$

Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther — Zinko-Leucin-säureäther.

Es war offenbar unmöglich, das bei dieser Einwirkung frei gewordene Jodäthyl in reinerem Zustande ohne beträchtlichen Verlust aufzusammeln; die Menge reinen Jodäthyls, welche wirklich erhalten wurde, betrug 12 Grm., während sich nach der vorstehenden Gleichung 14,6 Grm. berechnen.

Nach der Entfernung des Aethers und des Jodäthyls bildet das Gemische von Zinko-Leucinsäureäther und Jodzink eine durchsichtige gummiartige Masse, die leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Caoutchoucin löslich ist aber aus keiner dieser Lösungen zum Krystallisiren gebracht werden kann. Alle unsere Versuche, diese Körper zu scheiden, sind bis jetzt vergebens gewesen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie mit einander chemisch verbunden sind.

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Leucinsäureäther wirft

viel Licht auf die Bildung des letzteren aus Zinkäthyl und Oxalsäureäther, und läfst kaum einen Zweifel, dafs bei dem Zusatz von Zinkäthyl zu Leucinsäureäther die Zinkverbindung wieder gebildet wird, aus welcher der Leucinsäureäther zuerst entstanden war. Wir können somit die zwei Phasen bei der ursprünglichen Hervorbringung des Leucinsäureäthers ausdrücken durch die zwei Gleichungen :

$$C_2\begin{cases}O\\OC_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,Zn''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OZnC_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{cases} + Zn''\begin{cases}C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases};$$

Oxalsäure-äther — Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther

$$C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OZnC_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,H_2O = C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OH\\O\\OC_2H_5\end{cases} + Zn''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases}.$$

Zinkmonäthyl-Leucinsäureäther — Leucinsäure-äther — Zinkoxyd-hydrat.

## IV. Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von oxalsaurem Aethyl mit Jodmethyl und Jodäthyl nach atomistischen Proportionen.

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 17. Februar 1865.)

Die Untersuchung der Einwirkung des Zinks auf Oxalsäureäther bei Gegenwart von Jodamyl, deren Resultate wir bald mitzutheilen hoffen, liefs uns vermuthen, dafs bei Behandlung der Oxalsäureverbindung eines organischen Radicals mit der Jodverbindung eines anderen ein Atom des zweiatomigen Sauerstoffs in dem Oxalsäureäther durch zwei verschiedene einatomige Radicale ersetzt werde. Diese Vermuthung fand sich indessen nicht bestätigt, wie wir bereits gezeigt haben, wenn die Einwirkung sich erstreckte auf eine Mischung von Jodäthyl mit oxalsaurem Methyl und von Jod-

methyl mit oxalsaurem Aethyl. In beiden Fällen traten nur die in Form von Jodverbindungen dargebotenen Radicale in die Zusammensetzung der resultirenden Säuren ein, deren Zusammensetzung sich als die der Leucin- oder Diäthoxalsäure und der Dimethoxalsäure,

$$C_2\begin{cases}(C_2H_5)_2\\OH\\\hline O\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_2\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\\hline O\\OH\end{cases}$$

ergab. Gewisse theoretische Betrachtungen liefsen es uns jedoch wichtig erscheinen, jedes einzelne in die Zusammensetzung der resultirenden Säuren eingehende Radical bestimmt bezeichnen zu können, so dafs wir im Stande seien, mit Sicherheit die Quelle, aus welcher es stammt, anzugeben und wo möglich seine Stellung oder Function in dem resultirenden complicirter zusammengesetztem Molecul zu bestimmen. Wir versuchten dieses Ziel in der Art zu erreichen, dafs wir Zink auf eine Mischung von 1 At. Oxalsäureäther und je 1 At. Jodmethyl und Jodäthyl einwirken liefsen, wobei wir eine Säure von der Zusammensetzung :

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OH\end{cases}$$

zu erhalten hofften. Es zeigte sich, dafs diese Einwirkung in der That practisch ausführbar war, und das Resultat des Versuches übertraf sogar noch unsere Erwartungen, da nicht nur der der eben erwähnten Säure entsprechende Aether mit der gröfsten Leichtigkeit gebildet wurde, sondern auch bei seinem Entstehen die Bildung der Aether der Leucinsäure und der Dimethoxalsäure fast ganz ausgeschlossen blieb.

200 Grm. Oxalsäureäther wurden mit den im Verhältnifs der Atomgewichte stehenden Mengen Jodmethyl und Jodäthyl gemischt und mit granulirtem Zink einige Tage lang bei einer

zwischen 35 und 40° C. schwankenden Temperatur digerirt, bis die aufschwimmende Flüssigkeit ölig wurde und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Wasser wurde nun zugesetzt bis kein Aufbrausen mehr eintrat, und das Ganze dann in einem Oelbad der Destillation unterworfen. Abgesehen von einer kleinen Menge unangegriffenen Jodäthyls und Jodmethyls bestand das Destillat aus einer homogenen Flüssigkeit, welche Wasser, Aethyl- und Methylalkohol und eine ätherartige Verbindung enthielt; die letztere wurde durch wiederholtes Schütteln mit grofsen Mengen Aether und nachherige Rectification abgeschieden. Auf diese Art wurde eine grofse Menge einer Flüssigkeit erhalten, die constant bei 165,5° C. siedete und bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases}$$

sehr nahe entsprechen. Die Bildung dieser Aetherart erklärt sich nach den Gleichungen :

$$C_2\begin{cases}O\\OC_2H_5\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + Zn_4'' + 2\,\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} + 2\,\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\Big\}$$

Oxalsäureäther

$$= C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OZnCH_3\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + Zn''\begin{cases}C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,Zn''J_2;$$

Zinkmonethyl-äthomethoxalsaures Aethyl — Zinkäthylo-äthylat

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OZnCH_3\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,H_2O = C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\} + Zn''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Zinkmohäthyl-äthomethoxalsaures Aethyl — Aethomethoxalsaures Aethyl — Zinkoxydhydrat.

Eine nicht unbeträchtliche Menge des in dieser Art und bei den in unseren früheren Mittheilungen bereits beschriebenen analogen Reactionen gebildeten Aethers scheint durch das Zinkoxydhydrat zersetzt zu werden; jedenfalls wird immer eine merkliche Menge des Zinksalzes der neu entstandenen Säure aus dem nach dem Abdestilliren des ätherartigen Productes bleibenden Rückstand erhalten.

*Der Aethyläther der Aethomethoxalsäure*, wie wir die neue Actherart bezeichnen, ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem ätherartigem Geruche, welcher dem des diäthoxalsauren Aethyls sehr ähnlich ist. Er ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und hat bei 13° C. das specifische Gewicht = 0,9768. Er siedet bei 165,5° C., und seine Dampfdichte wurde = 4,98 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und eine Condensation auf 2 Vol. ($H_2O$ = 2 Vol.) zu 5,04 berechnet.

Dieser Aether der Aethomethoxalsäure wird selbst durch wässerige Lösungen der Alkalien und von Baryt leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und eines Salzes der angewendeten Base. Das Baryumsalz der Aethomethoxalsäure wurde in dieser Art dargestellt. Es krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung als eine schöne strahlige seideglänzende Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche genau entsprechen der Formel :

$$C_4\begin{cases}(C_2H_5)_2\\(CH_3)_2\\(OH)_2\\\hline O_2\\O\\OBa''\end{cases}$$

Durch genaues Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats, erst in einer Retorte und dann im leeren Raum, wurde die *Aethomethoxal-*

*säure* als eine schöne weifse krystallinische Masse erhalten, die bei 63° C. schmilzt, bei 100° C. leicht sublimirt und sich an einer kalten Fläche in prächtigen sternartigen Gruppen verdichtet. Die Aethomethoxalsäure ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser; kleine Stückchen von ihr auf Wasser geworfen rotiren während der Auflösung ähnlich wie Campher. Ihre Lösungen reagiren stark sauer und zersetzen kohlensaure Salze sofort. Die Analyse dieser Säure ergab Zahlen, welche der Formel

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OH\end{cases}$$

genau entsprechen.

Wir haben das Silbersalz der Aethomethoxalsäure dargestellt durch Behandlung der freien Säure in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Silber. Dieses Salz krystallisirt in glänzenden warzigen Massen von $^1/_2$ Zoll Durchmesser, welche in Wasser ziemlich löslich sind. Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche in Uebereinstimmung sind mit der Formel:

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OAg\end{cases}.$$

---

# Ueber die Verbindungen des Naphtalins mit Brom;

von Dr. *C. Glaser.*

Ich habe im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker in Tübingen eine Revision der Arbeiten Laurent's über

die Bromverbindungen des Naphtalins vorgenommen und theile die hierbei erhaltenen Resultate, als Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation (Tübingen 1864), in Folgendem mit.

*Monobromnaphtalin* $C_{20}H_7Br$. — Wenn man 2 Aequivalente Brom nach und nach zu 1 Aequivalent Naphtalin bringt, so entsteht eine heftige Reaction, das Naphtalin schmilzt, es entweicht viel Bromwasserstoff und man erhält eine ölige Flüssigkeit, die nach Laurent's Analyse 50,90 pC. C und 2,95 H gab und sonach als Gemenge von $C_{20}H_7Br$ und $C_{20}H_6Br_2$ betrachtet werden kann. Um die Einwirkung gleichmäfsiger zu machen, löst man daher zweckmäfsig das Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, der eine bedeutende Menge mit Leichtigkeit aufnimmt, und giebt dann in Portionen 2 Aeq. Brom zu; die Einwirkung ist beendet, wenn kein Bromwasserstoff mehr entweicht; man destillirt dann im Wasserbad den Schwefelkohlenstoff ab und erhält im Rückstande das rohe Bromnaphtalin, das man destillirt und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Es resultirt hierdurch ein farbloses Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen, 1,555 specifischem Gewichte, das bei 285° C. siedet.

Die Analyse desselben ergab *):

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_{20}$ | 57,97 | 58,20 |
| $H_7$ | 3,38 | 3,57 |
| Br | 38,65 | — |
| | 100,00. | |

Das Bromnaphtalin löst sich leicht in Weingeist und mischt sich mit Aether; es löst leicht und schon in der Kälte Naphtalin. Jod wird mit rother Farbe aufgelöst, ohne sich damit zu vereinigen; bringt man zu dieser Lösung

*) Sämmtliche Analysen wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegten metallischen Kupferdrehspähnen ausgeführt.

Phosphor, so bildet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit rother Jodphosphor. Das Bromnaphtalin verändert sich nicht beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung; mit Natriumamalgam in weingeistiger Lösung behandelt bildet sich durch umgekehrte Substitution Bromnatrium und Naphtalin, dessen Identität mit dem ursprünglichen Naphtalin durch den Schmelzpunkt, den ich bei 79° C. fand, festgestellt wurde. Von concentrirter Salpetersäure wird es schon in der Kälte etwas angegriffen, beim längeren Kochen aber vollständig zersetzt, indem sich ein gelbes leicht lösliches Harz bildet, das Brom und Stickstoff enthält, demnach vermuthlich ein Bromnitronaphtalin ist. — Mit Jodkalium und Weingeist im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 250° erhitzt, zeigt das Bromnaphtalin eine beginnende Umsetzung, indem sich im Weingeist Brom und im Oele Jod nachweisen liefs.

*Bibromnaphtalin* $C_{20}H_6Br_2$. — Diese Verbindung ist in reinem Zustande schon von Laurent dargestellt worden; man giebt zu Naphtalin oder Monobromnaphtalin portionenweise Brom, das man sich zweckmäfsig abgewogen hat; es entwickelt sich viel Bromwasserstoff und die Masse, die sich kaum erwärmte, wird plötzlich fest. Die durch etwas überschüssiges Brom gelb gefärbte Masse behandelt man mit wenig Weingeist in der Wärme, wodurch sie farblos wird, und krystallisirt dann aus heifsem Alkohol um. Bei langsamem Erkalten der nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung krystallisiren zollfange seideglänzende Nadeln; sobald sich diese gebildet haben, gieſst man die Mutterlauge ab, aus der dann geringe Mengen eines anderen Körpers sich in warzenförmigen krystallinischen Gebilden abscheiden. Die Zusammensetzung der letzteren Krystalle zeigte sich durch die Analyse (III) übereinstimmend mit den ersteren (Analyse I und II), so dafs beide nur als zwei verschiedene Modificationen derselben Substanz zu betrachten sind.

Die Analyse ergab :

| | berechnet | Laurent | Glaser | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_{20}$ | 41,95 | 41,17 | 42,48 | 42,12 | 41,82 |
| $H_6$ | 2,12 | 2,25 | 2,42 | 2,39 | 2,33 |
| $Br_2$ | 55,93 | — | — | — | — |
| | 100,00. | | | | |

Die erste Modification ($\alpha$) des Bibromnaphtalins schmilzt bei 81° C.: der Erstarrungspunkt schwankte zwischen 50 und 70°. Sie ist leicht löslich in Weingeist und Aether, wird durch weingeistiges Kali nicht verändert, von Salpetersäure beim Kochen in eine Nitroverbindung verwandelt.

Die Modification $\beta$ unterscheidet sich von $\alpha$ durch die oben angegebene Art zu krystallisiren, gröfsere Löslichkeit im Alkohol und niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 76° C. liegt.

*Tribromnaphtalin* $C_{20}H_5Br_3$. — Bei der Bereitung des später zu beschreibenden Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalins ($C_{20}H_6Br_6$) erhält man oft ölartige Nebenproducte, in denen bei längerem Stehen sich feste Körner bilden, die Tribromnaphtalin sind, während die begleitenden Oele ein Gemenge von $C_{20}H_6Br_4$ und $C_{20}H_5Br_5$, d. h. Bromwasserstoffverbindungen von Tri- und Tetrabromnaphtalin sein werden. Aus diesen Körnern erhält man das Tribromnaphtalin leicht rein, durch Abpressen des Oels und Umkrystallisiren aus Alkohol. Um es aus dem Oele zu bekommen, kocht man mit weingeistigem Kali, wascht mit Wasser das gebildete Bromkalium weg und destillirt nach dem Trocknen das Tribromnaphtalin; es entsteht hierbei ein farbloses Oel, das nach einigen Tagen erstarrt und aus Weingeist umkrystallisirt werden kann. Das reine Tribromnaphtalin bildet schöne weifse Nadeln, die bei 75° C. zu einem farblosen Oele schmelzen, das oft erst bei gewöhnlicher Temperatur in wawellitartigen Rosetten erstarrt.

Die Analyse desselben ergab :

| | berechnet | Laurent | Glaser |
|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 32,87 | 34,30 | 33,19 |
| $H_5$ | 1,37 | 1,46 | 1,53 |
| $Br_3$ | 65,86 | — | — |
| | 100,00. | | |

Laurent beschreibt das Tribromnaphtalin als gelbe Nadeln; er hatte, wie schon aus der Analyse hervorgeht, einen ganz unreinen Körper. Das Tribromnaphtalin ist leicht in Weingeist und Aether löslich und wird von weingeistigem Kali nicht verändert.

*Tetrabromnaphtalin* $C_{20}H_4Br_4$. — Wenn man gleiche Theile Brom und Bibromnaphtalin einige Tage lang in einem durch einen Glasstöpsel lose verschlossenen Pulverglase bei 60 bis 70° digerirt, so wird die Masse beim Erkalten vollkommen fest. Man zerkleinert dieselbe und übergiefst mit Aether, um eine beigemengte ölige Substanz von dem in Aether schwer löslichen Tetrabromnaphtalin zu trennen, filtrirt und wascht den Rückstand so lange mit Aether, bis sich die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr merklich gelb färbt. Die rückständige Masse ist beinahe reines Tetrabromnaphtalin. Man löst dasselbe in wenig kochendem Benzol, von dem es in reichlicher Menge aufgenommen wird und beim Erkalten in characteristischen Krystallgruppen, Nadeln die radial von einem Punkte auslaufen, krystallisirt. Man giefst dann das Benzol ab und wascht die vorher zwischen Fliefspapier geprefsten Krystalle mit Aether, um sie vom Benzol zu befreien. Die so erhaltenen Krystalle sind feine weifse Nadeln. Eine andere Art, das Tetrabromnaphtalin zu krystallisiren, giebt Laurent an, der diese Verbindung aus dem später zu beschreibendem Bromür $C_{20}H_6Br_6$ durch Destillation erhielt; man giebt das rohe Tetrabromnaphtalin in ein geschlossenes ...srohr mit der nöthigen Menge Aether, und erhitzt auf

100° C. Beim langsamen Erhitzen erhält man ein Gemenge von kurzen Prismen mit feinen Nadeln; erstere untersuchte Laurent genauer, letztere hielt er für eine isomere Modification. Diese Vermuthung wird durch meine Analyse der Verbindung bestätigt

| | berechnet | Laurent | Glaser |
|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 27,45 | 27,17 | 27,15 |
| $H_4$ | 0,91 | 0,93 | 1,21 |
| $Br_4$ | 71,64 | — | — |
| | 100,00. | | |

Tetrabromnaphtalin ist in Weingeist nicht merklich löslich, in Aether schwer löslich; in Benzol löst es sich in der Wärme leicht und beim Erkalten scheidet sich beinahe alles in den beschriebenen characteristischen Krystallgruppen aus. Es destillirt unzersetzt und wird von weingeistigem Kali nicht angegriffen. Von concentrirter Salpetersäure wird es durch längeres Kochen schwer in nicht näher studirte Producte zersetzt.

*Pentabromnaphtalin* $C_{20}H_8Br_5$. — Wenn man circa zwei Gewichtstheile Tetrabromnaphtalin mit 1 Theil Brom in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 150° erhitzt, so entweicht beim vorsichtigen Oeffnen der Röhre nach dem Erkalten eine bedeutende Menge Bromwasserstoff, und in der Röhre findet sich durch überschüssiges Brom gelb gefärbtes Pentabromnaphtalin; man zerkleinert es und behandelt es mit Aether, der die ziemlich reine Verbindung zurückläfst, die man aus kochendem Benzol umkrystallisirt; man prefst dann die Masse mit Fliefspapier und kocht sie mit Aether aus, um sie von Benzol zu befreien.

Man erhält so weifse krystallinische Körner, die bei der Analyse folgende Resultate gaben :

| | berechnet | gefunden | |
|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 22,94 | 22,65 | 22,57 |
| $H_8$ | 0,58 | 0,83 | 0,80 |
| $Br_5$ | 76,48 | — | — |
| | 100,00. | | |

Das Pentabromnaphtalin ist unlöslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Aether, so dafs selbst im verschlossenen Rohre auf 100° erhitzter Aether nur wenig davon aufnimmt. Dagegen löst es sich in Benzol in der Wärme und wird beim Erkalten wieder abgeschieden. Durch Brom wird es auch beim längeren Erwärmen nicht weiter verändert, und es scheint sonach das Brom keine höhere Substitutionsproducte bilden zu können. Die Verbindung ist unzersetzt flüchtig und wird von weingeistigem Kali nicht afficirt.

Von Salpetersäure wird es noch schwerer angegriffen wie das Tetrabromnaphtalin; nach 2- bis 3tägigem Kochen mit concentrirter Säure wird es aber vollständig zersetzt. Gieſst man dann die Säure mit dem übrigen Rückstand ins Wasser, so sondert sich ein gelber, in Aether theilweise löslicher Körper ab. Der in Aether unlösliche Theil ist in heifsem Benzol löslich und scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadeln hieraus ab. Er enthält keinen Stickstoff. Der in Aether lösliche Theil ist auch in heifsem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen gelben Nadeln, die von weingeistigem Kali roth gelöst werden. Aus dieser schön dunkelrothen Lösung, die der des chlornaphtalinsauren Kali's vollkommen ähnlich ist, also mit gröfster Wahrscheinlichkeit bromnaphtalinsaures Kali enthält ($C_{20}KH_4BrO_6$), fällt Chlorbaryum ein rothes Barytsalz, Chlorcalcium ein rothgelbes Kalksalz. Durch eine Säure wird die Lösung hellgelb gefärbt und es scheidet sich die Bromnaphtalinsäure aus. Aufser den eben angeführten Verbindungen erhält man bei der Behandlung des Pentabromnaphtalins mit Salpetersäure

eine Säure, die schwerlösliche Kalk- und Barytsalze giebt und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist; vielleicht eine Bromphtalsäure; dagegen tritt bei dieser Zersetzung keine flüchtige Verbindung auf, auch konnte keine Oxalsäure nachgewiesen werden.

Bei der Behandlung von Naphtalin mit Chlor treten viele ohne Schwierigkeit zu erhaltende Additionsproducte auf, die man ihrem Zerfallen nach als Chlorwasserstoffverbindungen der substituirten Chlornaphtaline betrachtet; wie $C_{20}H_8Cl_4$ und $C_{20}H_7Cl_5$. Diese krystallisiren sehr hübsch und zeichnen sich vor den Substitutionsproducten durch harte, oft schön ausgebildete und grofse Krystalle aus. Laurent fand nun folgende hierhergehörige Bromverbindungen: $C_{20}H_5Br_5$, $C_{20}H_6Br_6$ und $C_{20}H_5Br_7$; aufserdem führt er die unwahrscheinlichen Körper $C_{20}H_{5,5}Br_{2,2}$ und $C_{20}H_{5,5}Br_{6,5}$ an. Von all diesen Verbindungen konnte ich trotz öfterer Versuche blofs das

*Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalin* $C_{20}H_6Br_6 = C_{20}H_4Br_4$, 2HBr bekommen. Ich habe nach den Vorschriften von Laurent Brom in verschiedenen Verhältnissen mit Bromnaphtalin zusammengebracht, ohne die von ihm beschriebenen anderen Körper zu erhalten. Dagegen entstanden immer ölartige Nebenproducte, deren Laurent nicht erwähnt, und Tri- und Tetrabromnaphtalin. Letzteres besonders dann reichlich, wenn Wärme oder Sonnenlicht einwirkte. Die schon oben angeführten ölartigen Körper konnten zwar nicht analysirt werden, da sie offenbar Gemenge waren; aus den daraus erhaltenen Producten, sowie aus der Aehnlichkeit mit den Chlorverbindungen $C_{20}H_7Cl$, HCl und $C_{20}H_5Cl_3$, HCl, die ebenfalls ölartige Körper sind, während die Zweifach-Chlorwasserstoffverbindungen $C_{20}H_6Cl_2$, 2HCl und $C_{20}H_5Cl_3$, 2HCl schöne Krystalle bilden, läfst sich aber schliefsen, dafs sie Einfach-Bromwasserstoffverbindungen von Di-, Tri- und Tetrabromnaphtalin sein werden. Sie zerfallen schon bei mehrmaliger

Destillation für sich, leichter mit Kali in BrH und die Verbindungen $C_{20}H_6Br_2$, $C_{20}H_5Br_3$ und $C_{20}H_4Br_4$. Mit überschüssigem Brom gehen sie alle in das Bromür $C_{20}H_6Br_6$ über, das immer entsteht, wenn Naphtalin mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung ist. Um die Verbindung dann rein zu erhalten, vertheilt man die rohe Masse und stellt sie einige Zeit an die Luft, um mechanisch anhängendes Brom möglichst zu entfernen, und kocht dann einigemale mit wenig Aether aus, in dem die beigemengten Oele sich lösen, während das $C_{20}H_6Br_6$ als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver zurückbleibt, das man schliefslich aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Man erhält so farblose und schön ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems.

Die Analyse derselben ergab :

| | berechnet | Laurent | Glaser (im Mittel) |
|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 19,80 | 20,49 | 19,47 |
| $H_6$ | 0,99 | 1,01 | 1,09 |
| $Br_6$ | 79,21 | — | — |
| | 100,00. | | |

Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle hatte Herr Dr. Werner, Assistent am Polytechnicum zu Stuttgart, dem ich hiermit verbindlich danke, die Freundlichkeit zu messen. Er erklärte sie für starkgeschobene rhombische Säulen mit Abstumpfung der scharfen Kante und zwei brachydiagonalen Domen. Das Axenverhältnifs ergab sich $a : b : c = 0{,}642 : 1{,}4035 : 1$. Laurent hatte die Verbindung aus Aether krystallisirt, und beschreibt sie als mikroscopische rhombische Tafeln.

In der Hoffnung, eine Bibromnaphtalinsäure ($C_{20}H_4Br_2O_6$) zu bekommen, behandelte ich die Verbindung mit Salpetersäure. Es wird das Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalin von starker Salpetersäure beim Kochen damit langsam angegriffen

und in eine zähe harzartige Masse von gelber Farbe verwandelt, während ein ölartiger Körper vom Geruche des Keformert ($C_2Cl_2(NO_4)_2$) übergeht, also wahrscheinlich $C_2Br_2(NO_4)_2$ = Dibromdinitroform. In der Salpetersäure war Bibromphtalsäure gelöst, die ein in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirendes Barytsalz gab; aus dieser Verbindung wurden 28,95 pC. Baryt erhalten, während die Formel $C_{16}H_2Br_2Ba_2O_8$ 29,81 pC. BaO verlangt.

Aus der harzigen gelben Masse konnte weder durch Behandeln mit Weingeist für sich, noch mit weingeistigem Kali, von dem sie tiefbraun gelöst wird, ein krystallisirter Körper gewonnen werden. Es scheint ein Gemenge verschiedener Verbindungen zu sein.

Beim Erhitzen schmilzt das Bromür $C_{20}H_6Br_6$, indem es sich gelb färbt, und dann in Tetrabromnaphtalin und Bromwasserstoff zerfällt.

Schliefslich möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Strecker für die Aufmerksamkeit, die er meiner Arbeit geschenkt, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

# Ueber die Unterniob-Verbindungen;

von *C. Marignac* *).

Obgleich die Niob-Verbindungen der Gegenstand andauernder Untersuchungen Heinrich Rose's waren, bieten dieselben doch noch manche zweifelhaften Punkte. Nament-

*) Compt. rend. LX, 234.

lich kann die bezüglich der atomistischen Constitution der Unterniobsäure und der Niobsäure von diesem Forscher aufgestellte Ansicht, dafs die erstere der Gruppe der Sesquioxyde und die letztere der der Bioxyde angehöre, nur als eine wahrscheinliche aber auf keine Thatsache sich stützende Hypothese betrachtet werden. Aufserdem stimmt das von ihm auf Grund der Analyse des Niobchlorids angenommene Atomgewicht 97,6 (H = 1, O = 16) nicht mit der Analyse des Unterniobchlorids. Uebrigens scheinen seine Untersuchungen über die Salze, welche die Niobsäure und die Unterniobsäure bilden, anzuzeigen, dafs diese Säuren, wie die Kieselsäure und die Zinnsäure, sich mit den Basen nach ziemlich veränderlichen Verhältnissen vereinigen können, so dafs die Untersuchung dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit zur Kenntnifs ihrer atomistischen Constitution führt.

Da mir frühere Untersuchungen gezeigt hatten, dafs für ähnliche Fälle das Studium der Fluordoppelsalze zu so scharfen und entscheidenden Resultaten führen kann, wie die sind, welche für andere Elemente die Untersuchung ihrer sauerstoffhaltigen Salze ergiebt, so habe ich die Bearbeitung dieses Gegenstandes begonnen. Ich stehe noch im Anfang dieser Arbeit, und meine Versuche erstrecken sich bis jetzt nur auf die Verbindungen des Unterniobfluorids mit verschiedenen basischen Fluormetallen. Sie haben mich indessen zu einigen wichtigen Resultaten geführt, welche ich jetzt schon als so sicher festgestellt betrachten kann, dafs ich sie mittheilen darf.

Das Unterniobfluorid bildet mit den basischen Fluormetallen sehr verschiedenartige Verbindungen, die sehr gut krystallisiren und unter einander sehr einfache Beziehungen bezüglich der Zusammensetzung darbieten. Die Untersuchung dieser Beziehungen zeigt, dafs dieses Fluorid allerdings 3 At. Fluor enthält.

Die Analyse einer grofsen Zahl dieser Salze, und namentlich die der Kaliumverbindungen, zwingt mich, für die Unterniobsäure ein bedeutend höheres Aequivalentgewicht anzunehmen, als das von H. Rose ihr beigelegte, nämlich 266 etwa an der Stelle von 243,2.

Aber namentlich die krystallographische Untersuchung dieser Fluordoppelsalze führt zu unerwarteten und interessanten Resultaten. Sie zeigen nämlich den vollkommensten Isomorphismus mit den Zinnfluorid- und den Titanfluorid-Verbindungen. Die Uebereinstimmung in den Krystallformen, welche ich bereits für eine grofse Zahl von Fällen constatirt habe, ist der Art, dafs man sie unmöglich als eine nur zufällige betrachten kann. Uebrigens entspricht diese Uebereinstimmung in allen Fällen derselben Beziehung in der chemischen Constitution. Ueberall ersetzt das Molecul des Unterniobfluorids $HnbFl_5$ (wenn Hnb das Atomgewicht des Niobs in den Unterniob-Verbindungen bedeutet) genau ein Molecul Zinnfluorid $SnFl_4$ oder Titanfluorid $TiFl_4$.

Unter solchen Umständen wäre der Isomorphismus geradezu der Umsturz des von Mitscherlich entdeckten Grundgesetzes, wenn man nicht eine der beiden Hypothesen annehmen will:

Wenn das Radical des Unterniobfluorids, wenn das Unterniobium wirklich, wie diefs H. Rose geglaubt hat, ein unzerlegbarer Körper und nur eine allotropische Modification des Niobiums ist, mufs man annehmen, dafs unbekannte Fluorverbindungen des Zinns und des Titans, SnFl und TiFl, zusammengesetzte Radicale sind, welche die Rolle metallischer Elemente spielen, wie das Ammonium das Kalium ersetzt. Diese Annahme scheint mir keine Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Oder aber, man mufs annehmen, dafs das Unterniobium kein einfacher Körper ist, sondern dafs es 1 Atom eines

Metalls und 1 Atom eines Metalloïds enthält, welches das Fluor als isomorphes Element zu ersetzen vermag.

Was die Natur dieser Verbindung betrifft, so wird sie uns angedeutet durch die zweite Wahrnehmung, dafs die Unterniobfluor-Verbindungen nicht nur mit den Titanfluorid-Verbindungen, sondern auch mit den Wolframoxyfluorid-Verbindungen isomorph sind, und es ist leicht einzusehen, dafs alle diese Verbindungen analoge atomistische Formeln erhalten, wenn man annimmt, dafs das Unterniobium nur ein Nioboxyd NbO ist. Die Unterniobfluorid-Verbindungen oder Nioboxyfluorid-Verbindungen zeigen dann in der That eine Zusammensetzung, welche gerade zwischen der der Titanfluorid-Verbindungen und der der Wolframoxyfluorid-Verbindungen in der Mitte steht, wie diefs aus der Vergleichung der Formeln der folgenden isomorphen Verbindungen erhellt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kalium-Verbb. | $TiK_2Fl_6, H_2O$ | $NbK_2Fl_5O, H_2O$ | $WK_2Fl_4O_2, H_2O$; |
| Kupfer-Verbb. | $TiCuFl_6, 4H_2O$ | $TiCuFl_5O, 4H_2O$ | $WCuFl_4O_2, 4H_2O$. |

Bei dieser Annahme wird das Unterniobchlorid zu einem Nioboxychlorid $NbOCl_3$; die Unterniobsäure wird $Nb_2O_5$ oder vielleicht $(NbO)_2O_3$; sie wäre anders zu benennen und man könnte sie als Oxyniobsäure bezeichnen.

Gegenüber H. Rose's grofser Autorität würde ich nicht diese Theorie auszusprechen wagen, bevor ganz bestimmte Versuche sie zu beweisen gestatten, wenn ich nicht gewissermafsen eine Rechtfertigung in den Untersuchungen dieses berühmten Chemikers selbst fände. Man mufs nämlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen.

Nach der Formel, welche ich der Unterniobsäure beilege, und dem Aequivalentgewicht, welches ihr nach meinen Versuchen zukommt, ist das Atomgewicht des Niobiums ungefähr = 93, welche Zahl von der durch Rose gegebenen, 97,6, von ihm nur als eine annähernde betrachteten nicht viel verschieden ist. Da Rose diese Zahl aus der Analyse des

Niobchlorids abgeleitet hat, so kann man schliefsen, dafs der ganze Theil der Untersuchungen dieses Chemikers, welcher auf dieses Chlorid, die Niobsäure und alle entsprechenden Verbindungen Bezug hat, keiner Abänderung in Folge der von mir neu aufgestellten Ansicht unterliegt.

Rose hat die Analyse des Unterniobchlorids elfmal wiederholt, und es jedesmal mit der gröfsten Sorgfalt, um es rein zu erhalten, dargestellt; er hat niemals Resultate erhalten können, welche mit der von ihm dieser Verbindung beigelegten Formel in Einklang gestanden hätten. Im Mittel aus seinen, übrigens unter sich ziemlich übereinstimmenden Analysen erhielt er 48,21 pC. Chlor und 61,83 pC. Unterniobsäure, während er seiner Rechnung nach 52,17 pC. Chlor und 59,59 pC. Unterniobsäure hätte erhalten sollen. Für die Formel $NbOCl_3$ berechnen sich 49,42 pC. Chlor und 61,72 pC. Unterniobsäure, Zahlen, welche den erhaltenen Resultaten viel näher kommen.

Die Differenz zwischen seinen Analysen und seiner Berechnung hat Rose durch die Annahme zu erklären gesucht, dafs er, aller bei der Darstellung des Unterniobchlorids aufgewendeten Sorgfalt ungeachtet, doch nur ein unreines, mit einem flüchtigen Oxychlorid gemengtes Product erhalten habe. In der That beobachtete er bei der Zersetzung dieses Körpers durch Schwefelwasserstoff bei Rothglühhitze die Bildung von Wasser. Aber als er versuchte das hierbei entstandene Wasser zu wägen, erhielt er ein dreimal so grofses Gewicht, als ihm die Menge von Oxychlorid hätte liefern können, welche er als beigemengt voraussetzen konnte. Er zog daraus die Schlufsfolgerung, dafs sein Versuch mit einem Fehler behaftet sei. Läfst man diese zweifache Voraussetzung von Fehlern, welche bei einem so geschickten Chemiker wenig wahrscheinlich sind, weg, so geht aus seinen Analysen hervor, dafs das Unterniobchlorid wirklich ein Oxychlorid ist.

Und Nichts ist dann leichter, als zu erklären, wefshalb es unmöglich ist, das Unterniobchlorid durch Einwirkung von überschüssigem Chlor zu Niobchlorid umzuwandeln, und wefshalb bei gewissen, von Rose auf dem Wege des Versuches erkannten Vorsichtsmafsregeln sich vorzugsweise die eine oder die andere dieser Verbindungen bildet, und wefshalb endlich alle Versuche, die Unterniobsäure höher zu oxydiren, erfolglos waren. Ein einziger Fall von umgekehrter Umwandlung, aber nur theilweiser, ist durch Rose angegeben worden : dafs eine solche nämlich statthabe bei dem Schmelzen von Niobsäure mit schwefelsaurem Ammoniak; aber bei dem Studium seiner Abhandlung findet man, dafs er nur eine Gewichtsverminderung constatirt hat, welche eine theilweise Desoxydation anzeigt, aber dafs er nicht wirklich die Bildung von Unterniobsäure nachgewiesen hat.

Endlich könnte ich noch zeigen, wenn dazu nicht allzulange Erörterungen nöthig wären, dafs mehrere Anomalieen, deren Rose in dem Verlauf seiner Untersuchungen erwähnt hat, ihre Erklärung bei Annahme der von mir vorgeschlagenen Hypothese finden.

Das Vorstehende enthält die Betrachtungen, welche meiner Hypothese hauptsächlich zur Stütze dienen und mich sie fast als sicher nachgewiesen betrachten lassen. Ich erkenne übrigens an, dafs sie nur durch eine vergleichende Untersuchung der Verbindungen des Niobfluorids aufser Zweifel gesetzt wird. Aber die Schwierigkeit, mir das für diese Untersuchungen nöthige Material zu verschaffen, läfst die Ausführung derselben eine nur sehr langsame sein, da ich gezwungen bin, die verschiedenen von mir zu untersuchenden Verbindungen nur eine nach der anderen und unter Wiederbenutzung derselben Substanz darzustellen.

# Ueber Helleborëin und Helleborin;

von *Aug. Husemann* und *Wilh. Marmé.*

Die Nieswurze, insbesondere die officinellen Wurzeln von Helleborus niger L. und Helleborus viridis L. sind schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Trotzdem herrscht noch viel Unsicherheit in Bezug auf die darin vorkommenden, ihre physiologischen Wirkungen bedingenden eigenthümlichen Stoffe.

Vauquelin beschreibt als Helleborin eine durch Verdunsten eines weingeistigen Auszugs von Helleborus hiemalis L. dargestellte harzartige, körnige, fast weifse, leicht schmelzbare Masse, von scharfem Geschmack und nur durch Vermittelung anderer Wurzelbestandtheile in Wasser löslich. Ein ähnlicher unbestimmter Körper ist von Giese als Helleborin aufgestellt. Untersuchungen über die chemischen Bestandtheile der Nieswurze von Feneulle und Capron, sowie von Riegel führten zu keinem nennenswerthen Resultat.

Erst in neuerer Zeit hat W. Bastick*) aus der schwarzen Nieswurz durch Weingeist einen weifsen krystallisirten Körper ausgezogen, den er gleichfalls Helleborin nennt. Seine Angaben beschränken sich indefs darauf, dafs derselbe scharf und bitter schmecke, sich leicht in Aether uud Weingeist, schwieriger in Wasser löse, sich nicht mit Säuren verbinde, auch durch Behandlung damit nicht verändert werde, dafs er ferner concentrirte Schwefelsäure braunroth färbe und beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickele.

Endlich mag noch erwähnt werden, dafs Schroff**) bei Gelegenheit einer physiologischen Untersuchung der

*) Pharm. J. Trans. XII, 174; auch Journ. de Pharm. XXIII, 205.
**) Prag. Vierteljahrsschr. (1859), LXII, 49 u. LXIII, 95.

Nieswurze in älteren wässerigen und weingeistigen Extracten mikroscopische Krystalle aufgefunden hat, die er als Träger der narcotischen Eigenschaften betrachtet. Diese Krystalle, von denen eine geringe Menge auf mehr mechanischem Wege isolirt werden konnte, reagiren neutral, schmecken anfangs süfs und hinterher bitter, und lösen sich leicht in Wasser, in wässerigem Weingeist, wasserhaltigem Aether, in wässerigen Alkalien und in Essigsäure, aber nicht in absolutem Weingeist und wasserfreiem Aether.

Nachstehend werden wir nun zwei in beiden Nieswurzarten vorkommende und ihnen eigenthümliche stickstofffreie Glucoside beschreiben, von denen, unseren an Thieren angestellten Versuchen zufolge, über die wir an einem anderen Orte Mittheilung machen werden, ohne Zweifel die physiologischen Wirkungen der Nieswurze abhängen. Das eine ist identisch mit Bastick's Helleborin und wurde im Wesentlichen nach dem von ihm angegebenen Verfahren dargestellt. Um Verwechselungen vorzubeugen, wollen wir dafür die Benennung „*Helleborin*" beibehalten, obgleich es in wesentlich untergeordneter, im Helleborus niger fast verschwindender Menge auftritt *). Das andere in beiden Nieswurzen weit reichlicher vorkommende Glucosid nennen wir *Helleborëin*. Ob es identisch mit den Schroff'schen Krystallen ist, vermögen wir nicht mit aller Bestimmtheit zu entscheiden, denn obgleich wir sie unschwer mit Hülfe des Mikroscops in verschiedenen aus Apotheken bezogenen und dort schon jahrelang aufbewahrten Nieswurz-Extracten auffanden, so waren wir doch nicht im Stande, davon so viel im reinen Zustande zu gewinnen, um auf chemi-

*) Es sei hier erwähnt, dafs wir in einer kürzeren Notiz über diesen Gegenstand (Gött. Nachr. 1864, 330) für das hier als Helleborin bezeichnete Glucosid die Benennung „Helleboracrin" gebraucht haben, während wir das gleich zu erwähnende Helleborëin dort als „Helleborin" aufführten.

schem Wege die Gleichheit beider feststellen zu können. Was Schroff über den Geschmack und die Löslichkeitsverhältnisse dieser Krystalle angiebt, macht es indefs höchst wahrscheinlich, dafs sie nichts anderes als Helleborëin sind.

### *Helleborëin.*

Das Helleborëin kommt viel reichlicher in der schwarzen als in der grünen Nieswurz vor, übertrifft aber auch in letzterer an Menge beträchtlich das Helleborin.

Zur Darstellung haben wir uns zweier verschiedenen Methoden bedient. Die eine, welche uns zur Auffindung des Helleborëins führte, die wir aber als zu kostspielig später verliefsen, gleicht durchaus derjenigen, die wir zur Darstellung des Lycins *) in Anwendung gebracht haben. Die zerkleinerten Wurzeln wurden mit Wasser ausgekocht. Der Auszug wurde mit Bleiessig unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelsäure vom Blei befreit, durch Eindampfen etwas concentrirt, dann stark mit Schwefelsäure angesäuert und so lange mit phosphormolybdänsaurem Natron versetzt, als noch eine Fällung entstand. Den flockigen Niederschlag prefsten wir, da längeres Auswaschen unstatthaft war, stark aus, versetzten ihn mit einem wässerigen Brei von kohlensaurem Baryt oder Kreide im Ueberschufs und brachten damit auf dem Wasserbade zur Trockne. Der pulverige Rückstand wurde mit kochendem starkem Weingeist erschöpft, der weingeistige Auszug stark eingeengt und dann mit Aether versetzt.

Es schieden sich dicke weifsliche Flocken von noch nicht völlig reinem Helleborëin aus, die, ehe sie harzartig zusammenballten, rasch von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet wurden.

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 383 und III, 245.

Ungleich vortheilhafter ist die andere Darstellungsmethode. Der durch Ausfällen mittelst Bleiessig gereinigte wässerige Auszug wurde durch schwefelsaures oder phosphorsaures Natron vom überschüssigen Blei befreit, durch Eindampfen stark concentrirt und dann so lange mit Gerbsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde stark ausgepreſst, dann mit etwas Wasser gemengt und nochmals gepreſst. Hierauf verrieben wir ihn mit Weingeist zu einem dünnen Brei, versetzten mit einem Ueberschuſs von geschlämmter Bleiglätte und trockneten ihn damit unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade ein. Um zu erkennen, ob das angewandte Bleioxyd zur Zersetzung hinreichte, wurde eine kleine Quantität mit Weingeist ausgekocht und das Filtrat mit Eisenchlorid geprüft. Wenn bei dieser Probe noch blauschwarze Färbung eintrat, wurde die trockene Masse mit einer neuen Menge Bleiglätte und wässerigem Weingeist gemischt und das Eintrocknen wiederholt. Schliefslich wurde das Ganze mit Weingeist ausgekocht und aus der stark concentrirten weingeistigen Lösung das Helleborëin mit Aether gefällt und in der oben angegebenen Weise über Schwefelsäure getrocknet.

Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Helleborëin wird durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Wiederausfällen mit Aether gereinigt und zuletzt völlig weifs erhalten.

Ueberläfst man eine sehr concentrirte weingeistige Lösung längere Zeit der Ruhe, so krystallisirt es allmälig in durchsichtigen, erbsengrofsen, aus mikroscopischen Nadeln zusammengesetzten Warzen, die an der Luft rasch kreideweifs werden und ein gelblich-weifses, sehr hygroscopisches Pulver geben. Es besitzt einen süfslichen Geschmack und löst sich sehr leicht in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, schwieriger in Weingeist (in gewöhnlichem Weingeist immer

noch sehr reichlich) und gar nicht in reinem Aether. Seine wässerige, Lackmus kaum röthende Lösung trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, gelblichen, harzartigen Masse ein. Gepulvert verliert es das an der Luft aufgenommene Wasser erst nach längerem Trocknen bei 110 bis 120°, zieht dann aber mit solcher Schnelligkeit wieder Wasser an, dafs es zu den Analysen in weiten, während der Wägung zu verschliefsenden Glasröhrchen getrocknet werden mufste.

Aus den Analysen berechnet sich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des gleich zu erwähnenden Spaltungskörpers für das bei 120° getrocknete Helleborëin die Formel $C^{26}H^{44}O^{15}$.

I. 0,1927 Grm. gaben 0,3695 $CO^2$ und 0,119 $H^2O$.
II. 0,215 Grm. gaben 0,412 $CO^2$ und 0,1375 $H^2O$.
III. 0,241 Grm. gaben 0,462 $CO^2$ und 0,1585 $H^2O$.

| | | | I. | II. | III |
|---|---|---|---|---|---|
| 26 C | 312 | 52,35 | 52,31 | 52,23 | 52,28 |
| 44 H | 44 | 7,38 | 6,86 | 7,10 | 7,30 |
| 15 O | 240 | 40,27 | — | — | — |
| $C^{26}H^{44}O^{15}$ | 596 | 100,00. | | | |

Das Helleborëin bleibt beim Erhitzen bis 160° unverändert. Bei dieser Temperatur färbt es sich strohgelb und ballt zusammen. Bei 220 bis 230° wird es teigig, bräunt sich dann, wird bei 280° zähflüssig und verkohlt endlich unter Ausstofsung brenzlicher Dämpfe. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, allmälig ins Violette übergehender Farbe. Alkalien und alkalische Erden sind ohne Einwirkung, denn weder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge, noch durch mehrtägiges Erhitzen mit wässerigem Barythydrat im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 140° wurde eine Veränderung bewirkt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren dagegen erfolgt sehr leicht Zersetzung. Schon nach wenigen Augenblicken

scheiden sich veilchenblaue Flocken aus, das gleich zu erwähnende *Helleboretin*, und die Lösung enthält Traubenzucker.

Was die physiologischen Wirkungen des Helleborëins betrifft, so mag hier erwähnt werden, dafs für ausgewachsene Katzen etwa 300 Milligrm. in den Magen gebracht zur tödtlichen Intoxication hinreichen und dafs der Tod durch Herzlähmung unter den Erscheinungen allmälig sich ausbildender Narcose erfolgt. Bei subcutaner Application bewirken sehr viel kleinere Dosen rasch den Tod.

*Helleboretin.* — Kocht man Helleborëin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheidet sich rasch ein schön dunkel-veilchenblauer Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Waschen und Trocknen bei 100° ein graugrünes, amorphes, etwas hygroscopisches Pulver bildet. Wir nennen dieses Spaltungsproduct des Helleborëins *Helleboretin*. Es ist geruch- und geschmacklos, löst sich weder in Wasser noch in Aether, aber gut und mit violetter Farbe in Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser oder Aether in grünlichen Flocken gefällt. Es schmilzt erst über 200° zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit und verkohlt bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen auf Platinblech entzündet es sich und verbrennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Selbst in grofsen Dosen übt es keine ersichtliche Wirkung auf den thierischen Organismus aus.

Aus den Analysen berechnet sich für das Helleboretin die Formel $C^{14}H^{20}O^{8}$.

I. 0,268 Grm. gaben 0,700 $CO^2$ und 0,205 $H^2O$.
II. 0,182 Grm. gaben 0,475 $CO^2$ und 0,139 $H^2O$.

| | | | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| 14 C | 168 | 71,19 | 71,26 | 71,15 |
| 20 H | 20 | 8,47 | 8,49 | 8,48 |
| 8 O | 48 | 20,34 | — | — |
| $C^{14}H^{20}O^{8}$ | 236 | 100,00. | | |

Zur Ermittelung der Spaltungsverhältnisse des Helleborëins wurden 1,3048 Grm. völlig trockenes Helleborëin in einem mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Kölbchen, welches mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparate in Verbindung stand, mit etwa 90 Grm. verdünnter Schwefelsäure (Verdünnung 1 : 8) gekocht, bis die sehr rasch erfolgende Ausscheidung des blauen Helleboretins beendet war. Bei Anwendung von stärker verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Spaltung sehr langsam oder gar nicht. Die Menge des Helleboretins betrug nach dem Waschen und Trocknen bei 110° 0,522 Grm. = 40,00 pC. des angewandten Helleborins. Das Filtrat lieferte nach vorsichtigem Eindunsten mit Glaspulver und anhaltendem Trocknen bei 105° 0,781 Grm. Zucker = 59,85 pC. vom Helleborin. Demnach findet die Spaltung, ähnlich wie beim Onospin, Gratiolin und einigen anderen Glucosiden, ohne Concurrenz von Wasser gerade auf nach folgender Gleichung statt :

$$C^{26}H^{44}O^{15} = C^{14}H^{20}O^{8} + 2\,C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Die theoretische Menge der Spaltungsproducte des Helleborëins beträgt 39,60 pC. Helleboretin und 60,40 pC. Traubenzucker.

### *Helleborin.*

Dieses Glucosid findet sich in der schwarzen Nieswurz nur in Spuren, reichlicher, aber immer nur sparsam in der grünen Nieswurz. Indem wir daher letztere vorzugsweise zur Darstellung benutzten, hatten wir Gelegenheit zu beobachten, dafs die dicken Wurzeln älterer Exemplare weit reicher daran sind, als die Wurzeln jüngerer Pflanzen. Während wir aus 25 Pfund Wurzeln der letzteren Art kaum 1 Grm. gewannen, lieferte uns ein gleiches Quantum älterer und stärkerer Wurzeln von einem anderen Standort das Vier- bis Fünffache.

Zur Darstellung kochten wir die zerkleinerten Wurzeln wiederholt mit Weingeist aus und engten die Auszüge durch Destillation auf ein kleines Volum ein. Der Rückstand enthält das Helleborin, das Helleborëin und eine beträchtliche Menge eines grünen fetten Oels. Da nun das Helleborin, obgleich es in reinem Wasser unlöslich oder doch fast unlöslich ist, sich bei Gegenwart von Helleborëin in einer grofsen Menge kochenden Wassers löst und beim Eindampfen und Erkalten leicht wieder herauskrystallisirt, so wurde der Destillations-Rückstand wiederholt mit beträchtlichen Quantitäten kochenden Wassers geschüttelt und die wässerige Flüssigkeit nach Entfernung des aufschwimmenden fetten Oels in Porcellanschalen verdunstet. Nach starkem Concentriren und Erkaltenlassen fanden wir dann das Helleborin theils in kleinen Krystalldrusen auf der Oberfläche schwimmend, theils als krystallinischen Absatz auf dem Boden der Schalen. Es wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und dann so oft aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, bis es blendend weifs geworden war.

Das Helleborin bildet glänzend weifse, concentrisch gruppirte Nadeln. Es ist, im trocknen Zustande auf die Zunge gebracht, fast geschmacklos, aber seine weingeistige Lösung schmeckt aufserordentlich scharf und verursacht an den Lippen ein viele Stunden anhaltendes Brennen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und löst sich nur wenig in Aether und fetten Oelen, aber gut in kochendem Weingeist und in Chloroform. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung efflorescirt es stark an den Rändern der Gefäfse. Wird es im Glasröhrchen erhitzt, so bleibt es bis etwa 250° unverändert. In höherer Temperatur erfolgt Schmelzung und Verkohlung. Beim Erhitzen auf Platinblech entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme. — Die geringsten Spuren des Helleborins lassen sich durch sein Verhalten gegen con-

centrirte Schwefelsäure erkennen. Diese färbt es prachtvoll *hochroth* und löst es langsam mit gleicher Farbe. Die Reaction ist ungleich intensiver und empfindlicher als die bekannte Salicin-Reaction. Wird die Lösung sogleich und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung mit Wasser versetzt, so fällt der gröfste Theil des Helleborins unverändert in weifsen Flocken wieder aus und nur eine kleine Menge hat eine Spaltung in Zucker und einen harzartigen Körper erlitten, den wir *Helleboresin* nennen wollen. Die nämliche Spaltung erfolgt beim Kochen mit verdünnten Säuren, während wässerige Alkalien ohne Einwirkung sind. Es ist uns aber auch bei tagelangem Kochen mit Schwefelsäure von der Verdünnung 1 : 3 nicht gelungen, vollständige Spaltung herbeizuführen. Stets gab eine herausgenommene Probe mit Schwefelsäure noch die rothe Färbung. Da der Grund hierfür zum Theil jedenfalls in der harzartigen Beschaffenheit des Spaltungsproductes zu suchen war, insofern es das noch unzersetzte Helleborin einhüllte und vor der Einwirkung der Säure schützte, so versuchten wir an Stelle der letzteren syrupdicke Chlorzinklösung, deren Kochpunkt hoch genug liegt, um das Helleboresin zu schmelzen. In der That wurde auf diesem Wege in einigen Stunden vollständige Spaltung bewirkt.

Die Analyse des Helleborins führte mit Rücksicht auf die weiter unten angegebene Zusammensetzung des Helleboresins zu der Formel $C^{36}H^{42}O^{6}$.

I. 0,2320 Grm. gaben 0,643 $CO^2$ und 0,155 $H^2O$.

II. 0,2441 Grm. gaben 0,675 $CO^2$ und 0,167 $H^2O$.

| | | | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| 36 C | 432 | 75,78 | 75,60 | 75,46 |
| 42 H | 42 | 7,37 | 7,42 | 7,59 |
| 6 O | 96 | 16,85 | — | — |
| $C^{36}H^{42}O^{6}$ | 570 | 100,00. | | |

Das Helleborin ist ein starkes Narcoticum, von noch energischerer Wirkung als das Helleborëin.

*Helleboresin.* — Das aus dem Helleborin durch Kochen mit Chlorzinklösung abgespaltene braune Harz wurde, da es hartnäckig Zink zurückhielt, gepulvert und mit Salzsäure ausgekocht, dann in kochendem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Der weifse flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein grau-weifses, geschmackloses Pulver, welches sich nicht in Wasser, nur wenig in Aether, aber gut in kochendem Weingeist löst. Im Glasröhrchen erhitzt beginnt es bei 140 bis 150° sich braun zu färben und zu erweichen. In höherer Temperatur verkohlt es. Auf glühendem Platinblech entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich die Formel $C^{30}H^{38}O^4$.

Es gaben 0,1921 Grm. 0,550 $CO^2$ und 0,136 $H^2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 C | 360 | 77,92 | 78,08 |
| 38 H | 38 | 8,22 | 7,86 |
| 4 O | 64 | 13,86 | — |
| $C^{30}H^{38}O^4$ | 462 | 100,00. | |

Die Bestimmung der Menge des bei der Spaltung des Helleborins auftretenden Zuckers war unter den gegebenen Verhältnissen unzuverlässig. Legen wir aber die durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung beider Körper zu Grunde, so erfolgt die Spaltung nach der Gleichung:

$$C^{36}H^{42}O^6 + 4\,H^2O = C^{30}H^{38}O^4 + C^6H^{12}O^6.$$

Man sieht, dafs unsere Beschreibung des Helleborins sehr wesentlich von dem abweicht, was Bastick darüber angiebt. Es enthält keinen Stickstoff; es bleibt beim Behandeln mit verdünnten Säuren nicht unverändert, sondern wird dadurch, wenn auch etwas schwierig, gespalten; es färbt sich endlich mit concentrirter Schwefelsäure nicht braunroth, sondern lebhaft hochroth. Auch die Angaben Basticks über die Löslichkeitsverhältnisse des Helleborins sind ungenau. Offenbar

hat derselbe nur sehr geringe Quantitäten und in nicht reinem Zustande in Händen gehabt, denn er arbeitete mit schwarzer Nieswurz, die unseren Erfahrungen zufolge nur Spuren von Helleborin enthält. An der Identität von Bastick's und unserem Helleborin ist übrigens nicht zu zweifeln. Es wurde bereits oben erwähnt, dafs wir uns zur Darstellung im Wesentlichen des Bastick'schen Verfahrens bedienten.

Die Stoffe, welche Giese und Vauquelin als Helleborin beschrieben haben, können nach heutigen Begriffen nicht mehr als chemisch einfache Körper angesehen werden. Es wird daher die Bezeichnung, „Helleborin" in Zukunft wohl auf den hier beschriebenen Körper zu beschränken sein.

Göttingen, Laboratorium von Professor Bödeker; im Februar 1865.

---

# Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Colloïdsubstanzen;

von *Th. Graham**).

Die bezüglich der Löslichkeit geltenden Ansichten sind hauptsächlich aus Beobachtungen über krystallinische Salze abgeleitet worden und sind nur sehr unvollkommen auf die Klasse der Colloïdsubstanzen anwendbar. Wasserhaltige Kieselsäure ist z. B. in dem löslichen Zustand, wenn wir uns richtig ausdrücken wollen, ein flüssiger Körper, so wie Alkohol, nach allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Wir

*) Aus dem Journal of the Chemical Society mit Zusätzen vom Verfasser mitgetheilt.

können bezüglich der Kieselsäure nicht von verschiedenen Graden der Löslichkeit sprechen, so wie von den Graden der Löslichkeit eines Salzes, aufser in Beziehung auf die Kieselsäure im gallertartigen Zustand, in welchem sie gewöhnlich als nur sehr wenig löslich betrachtet wird. Die Kieselsäuregallerte kann, wie sie zunächst dargestellt ist, mehr oder weniger Wasser chemisch gebunden enthalten, und ihre Löslichkeit steht im Verhältnifs zu der Menge dieses chemisch gebundenen Wassers. Eine 1 pC. Kieselsäure enthaltende Gallerte giebt mit kaltem Wasser eine Lösung, die etwa 1 Th. Kieselsäure auf 5000 Th. Wasser enthält; eine 5 pC. Kieselsäure enthaltende Gallerte giebt eine Lösung, die etwa 1 Th. Kieselsäure auf 10000 Th. Wasser enthält. Eine noch weniger Wasser, als die letzterwähnte, enthaltende Gallerte ist noch weniger löslich; und wenn endlich die Gallerte wasserfrei gemacht wird, bildet sie gummiartig aussehende weifse Massen, welche ganz unlöslich sind, wie die bei der gewöhnlichen Analyse von Silicaten durch Eintrocknen einer mit Salzen beladenen Gallerte erhaltene leichte staubartige Kieselsäure.

Das Flüssigsein der Kieselsäure wird nur beeinträchtigt durch eine dauernde Zustandsveränderung (Coagulation oder Pectisation), durch welche die Säure in die gallertartige oder pectöse Form umgewandelt wird und ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Diese Zustandsveränderung kann durch die Zeit allein bewirkt werden. Das Flüssigbleiben steht im Verhältnifs zu dem Grade der Verdünnung der Kieselsäure, und es wird durch niedrige Temperatur begünstigt. Hingegen wirken ihm Concentration und Temperaturerhöhung entgegen. Eine 10 bis 12 pC. enthaltende flüssige Kieselsäure wird von selbst bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Stunden, und bei dem Erhitzen sofort pectös. Eine 5procentige flüssige Kieselsäure läfst sich 5 bis 6 Tage lang aufbewahren,

eine 2procentige 2 bis 3 Monate; und eine 1procentige ist nach zwei Jahren noch nicht pectös geworden. Verdünnte Lösungen, die nur 0,1 pC. oder weniger enthalten, werden ohne Zweifel durch die Zeit nicht verändert, und hierauf beruht die Möglichkeit, dafs Kieselsäure im gelösten Zustande natürlich vorkommen kann. Ich will jedoch hinzufügen, dafs keine Lösung, weder eine verdünntere noch eine weniger verdünnte, eine Neigung zur Ausscheidung von *Krystallen* gezeigt hat, sondern der Rückstand beim Eintrocknen immer ein colloïdartiger glasiger Hyalith ist. Wie sich die in der Natur so häufig vorkommenden Quarzkrystalle bei niedriger Temperatur bilden, bleibt noch verborgen. Ich kann nur vermuthen, dafs solche Krystalle sich mit unbegreiflicher Langsamkeit und aus äufserst verdünnten Lösungen von Kieselsäure bilden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den Colloïdcharacter von Substanzen, und kann also dem Krystallisationsbestreben derselben gestatten, sich zu äufsern und geltend zu machen, namentlich wenn der einmal gebildete Krystall ganz unlöslich ist, wie diefs bei dem Quarz der Fall ist.

Die Pectisation der flüssigen Kieselsäure wird beschleunigt durch die Berührung mit pulverförmiger fester Substanz. Durch Berührung mit zerriebenem Graphit wird die Pectisation von 5procentiger flüssiger Kieselsäure in 1 bis 2 Stunden, die von 2procentiger innerhalb 2 Tagen bewirkt. Eine Temperaturerhöhung um 1,1° C. wurde während der Bildung der 5procentigen Gallerte beobachtet.

Der schliefslichen Pectisation der Kieselsäure geht ein allmäliges Dickerwerden der Flüssigkeit selbst voraus. Der Durchflufs flüssiger Colloïdsubstanzen durch eine Capillarröhre ist stets nur langsam, im Vergleich zu dem Durchflufs der Lösungen von Krystalloïdsubstanzen, so dafs eine für Flüssigkeits-Transpiration geeignete Röhre als ein Colloïdoscop be-

nutzt werden kann. Bei einer Colloïdflüssigkeit, welche in wechselndem Grade zähflüssig ist, wie bei Kieselsäure, zeigt sich die Vergröfserung des Widerstands gegen das Durchfliefsen durch das Colloïdoscop von einem Tage zum andern. Gerade vor dem Gelatiniren fliefst die Kieselsäure wie ein Oel.

Eine hervortretende Eigenschaft der Colloïdsubstanzen ist die Tendenz ihrer Partikeln, an einander zu haften, sich innig an einander zu lagern und zusammenzuziehen. Diese eigenthümliche Anziehung zeigt sich in dem allmäligen Dickerwerden der Flüssigkeit und führt, wenn dasselbe weiter vorschreitet, zur Pectisation. In der Gallerte selbst kann die in Rede stehende specifische Contraction oder *Synaeresis* noch weiter vorschreiten, die Ausscheidung von Wasser, unter Trennung eines Klumpens vom Serum, veranlassen und schliefslich die Bildung einer harten steinartigen Masse von glasiger Structur, welche ganz oder fast wasserfrei sein kann, wenn man das Wasser durch Verdunsten entweichen läfst *). Die Intensität der Synaeresis von Hausenblase bei dem Trocknen in einer Glasschale über Schwefelsäure im leeren Raum befähigt den sich zusammenziehenden Leim, die Oberfläche des Glases aufzureifsen. Glas selbst ist eine Colloïdsubstanz, und die Adhäsion zwischen zwei Colloïdsubstanzen ist gröfser, als die zwischen einer Colloïd- und einer Krystalloïdsubstanz. Leim, welcher in der angegebenen Weise auf Tafeln von Kalkspath und Glimmer eintrocknete, adhärirte nicht der krystallinischen Fläche sondern löste sich bei dem Trocknen ab. Polirte Glastafeln dürfen bekanntlich nicht in Berührung mit einander gelassen werden, da sonst Gefahr ist dafs ihre Oberflächen in dauernder Weise an einander adhäriren. Die

*) Wenn die Kieselsäure-Gallerte vollkommen durchsichtig und farblos erhalten ist, kann sie in einem geschlossenen Gefäfse lange Zeit verbleiben, ohne dafs sie Wasser ausscheidet oder irgend eine sichtbare Veränderung erleidet.

Adhäsion von Bruchstücken eisartiger Phosphorsäure unter einander ist ein länger bekanntes Beispiel für die Synaeresis von Colloïdsubstanzen.

Wenn wir uns daran erinnern, dafs der Colloïdalzustand der Materie das Resultat einer eigenthümlichen Anziehung und Aggregation der Molecule ist, welche Eigenschaften der Materie niemals ganz fehlen aber bei einigen Substanzen bei Weitem mehr entwickelt sind als bei anderen, so hat es Nichts Ueberraschendes, dafs Eigenschaften, welche für den Colloïdalzustand characteristische sind, nach beiden Seiten, nach dem tropfbar-flüssigen und nach dem starren Zustand hin, einen Uebergang vermitteln. Diese Eigenschaften zeigen sich in der Zähigkeit von Flüssigkeiten, und in der Weichheit und der Klebrigkeit gewisser krystallinischer Substanzen. Metaphosphorsaures Natron ist nach dem Schmelzen in der Hitze ein wahres Glas oder eine Colloïdsubstanz; aber wenn dieses Glas einige Minuten lang bei einer Temperatur erhalten wird, die um einige Grade unterhalb seines Schmelzpunktes liegt, nimmt dieses Salz eine krystallinische Structur an ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Ungeachtet dieses Structurwechsels bleibt doch die geringe Diffusibilität des Salzes erhalten, neben anderen characteristischen Merkmalen einer Colloïdsubstanz. Für Wasser in der Form von Eis ist bereits angegeben worden, dafs auch es ein Beispiel für eine solche intermediäre, sowohl colloïdale als krystallinische Form abgiebt und in ersterer Beziehung der Vereinigung getrennter Stücke oder der *Regelation* fähig ist.

Es ist unnöthig, hier auf die Thatsache, dafs die Pectisation der flüssigen Kieselsäure durch Alkalisalze, worunter auch solche von sehr geringer Löslichkeit wie kohlensaurer Kalk, alsbald eingeleitet wird, noch einmal weiter zurückzukommen als in der Angabe der Beobachtung, dafs kohlensaurer Kalk und lösliche Kieselsäure nicht zusammen in

Wasser existiren können, aufser wenn die Menge der letzteren auf etwa 1 Th. in 10000 Th. Wasser verringert war.

Gewisse flüssige Substanzen weichen darin von den Salzen ab, dafs sie wenig oder keinen pectisirenden Einflufs auf flüssige Kieselsäure ausüben. Aber andererseits wirkt keine dieser flüssigen Substanzen dahin, dafs die Flüssigkeit der colloïdalen Kieselsäure erhalten bleibe, mindestens nicht mehr als es der Zusatz von Wasser thun würde. Zu diesen inactiven Verdünnungsmitteln für Kieselsäure gehören Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Zuckersyrup, Glycerin und Alkohol. Aber alle die genannten flüssigen Substanzen und noch mehrere andere zeigen sich noch mit einer wichtigen Beziehung zu der Kieselsäure begabt, die ganz anderer Art ist als die pectisirende Wirkung der Salze. Sie sind fähig, das chemisch gebundene Wasser aus dem Kieselsäurehydrat zu verdrängen, mag dieses Hydrat den flüssigen oder den gallertartigen Zustand besitzen, und neue Substitutionsproducte zu geben.

Eine flüssige Verbindung von *Alkohol* und Kieselsäure wird erhalten durch Zusatz von Alkohol zu wässeriger Kieselsäure und nachherige Anwendung geeigneter Mittel, das Wasser aus dem Gemische zu entfernen. Zu diesem Ende kann das in einer Schale enthaltene Gemische unter den Recipienten einer Luftpumpe über trockenes kohlensaures Kali oder Aetzkalk gestellt werden. Oder das Gemische von Alkohol und Kieselsäure kann in einem Beutel aus Pergamentpapier in ein mit Alkohol gefülltes Gefäfs gehängt werden, wo dialytische Scheidung vor sich geht. Das Wasser diffundirt weg, und in dem Beutel bleibt eine nur aus Alkohol und Kieselsäure bestehende Flüssigkeit. Zu beachten ist hierbei, dafs man die Kieselsäure niemals mehr als 1 pC. der alkoholischen Lösung betragen lasse; anderenfalls könnte sie während des Versuches gelatiniren. Wenn es gestattet ist, das

flüssige und das gallertartige Hydrat der Kieselsäure mit den regellos gebildeten Benennungen *Hydrosol* und *Hydrogel* der Kieselsäure zu bezeichnen, liefsen sich die beiden entsprechenden alkoholhaltigen Körper, von welchen jetzt die Rede ist, als *Alkosol* und *Alkogel* der Kieselsäure benennen.

Das *Alkosol* der Kieselsäure, welches 1 pC. der letzteren enthält, ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht durch Wasser oder Salze gefällt wird, auch nicht durch Berührung mit unlöslichen pulverförmigen Körpern, was wohl auf dem kleinen Gehalt an in Lösung befindlicher Kieselsäure beruht. Es kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt und verdampfen gelassen werden, aber es gelatinirt schon nach geringer Concentration. Der Alkohol wird in dem Alkosol der Kieselsäure weniger fest zurückgehalten, als das Wasser in dem Hydrosol, aber mit derselben veränderlichen Kraft, sofern ein Theil des Alkohols so fest gebunden ist, dafs er verkohlt, wenn die entstehende Gallerte rascher Destillation bei hoher Temperatur unterworfen wird. Keine Spur von Kieselsäureäther wird in irgend einer Verbindung aus dieser Klasse gefunden. Die Gallerte verbrennt bei Zutritt der Luft leicht, wobei der ganze Kieselsäuregehalt in Form einer weifsen Asche zurückbleibt.

Das *Alkogel*, oder die feste Verbindung, wird leicht dargestellt, indem man gallertige Kieselsäure, welche 8 bis 10 pC. trockene Säure enthält, in wasserfreien Alkohol legt und den letzteren wiederholt erneuert, bis das Wasser des Hydrogels vollständig durch Alkohol ersetzt ist. Das Alkogel ist im Allgemeinen etwas opalisirend, und im Aussehen dem Hydrogel ähnlich, hat auch nahezu noch das ursprüngliche Volum *). Die Zusammensetzung eines mit Sorgfalt aus einem

*) Das ursprüngliche Volum bleibt bei der Bildung der neuen Verbindung dann ganz ungeändert, wenn die Contraction des

9,35 pC. Kieselsäure enthaltenden Hydrogel dargestellten Alkogels ergab sich wie folgt :

| | |
|---|---|
| Alkohol | 88,13 |
| Wasser | 0,23 |
| Kieselsäure | 11,64 |
| | 100,00. |

In Wasser wird das Alkogel allmälig zersetzt, indem Alkohol ausdiffundirt und Wasser an seine Stelle eintritt, so dafs wieder das Hydrogel entsteht.

Ferner kann das Alkogel den Ausgangspunkt abgeben für die Bildung mannichfaltiger anderer, durch Substitution entstehender Gallerten von ähnlicher Constitution, wobei nur das Bedingung zu sein scheint, dafs die neue Flüssigkeit und der Alkohol sich mit einander mischen können, d. h. der

---

Hydrogels vermieden wird, welche concentrirter Alkohol durch seine austrocknende Eigenschaft verursacht, indem man zuerst die Kieselsäure in verdünnten Weingeist, dann in stärkeren und zuletzt in reinen Alkohol bringt. Eine gleiche Beständigkeit des Volums zeigt sich bei allen in solcher Art sich ableitenden Colloïd-Gallerten, wenn man sie allmälig sich bilden läfst. Dieses Verhalten der Colloïdsubstanzen mag schliefsen lassen auf eine *Persistenz der Form* bei einer organischen Masse, welche einmal eine bestimmte Gestaltung angenommen hat, wenn auch die Zusammensetzung der Masse einem steten Wechsel unterliegt, wie dies bei organisirten Körpern der Fall ist.

Die Hydrate der Kieselsäure müssen auch in's Unbestimmte zahlreich sein, denn Gallerten können existiren, welche unterhalb einer gewissen Grenze jeden beliebigen Wassergehalt besitzen. Organische Colloïdsubstanzen besitzen dieselbe unbestimmte Zusammensetzung. Wir können hier auf die Quelle dieser unendlichen Mannichfaltigkeit blicken, die sich zu Unterscheidungen *der Individuen* erhebt, und welche die organische Welt characterisirt. Andererseits lassen die Krystalloïdsubstanzen der unorganischen Welt, welche dem Gesetze der Verbindung nach bestimmten Proportionen unterworfen sind, nur wenige Formen für ein Mineral zu, welche allen Exemplaren desselben gemeinsam sind und welche nicht der Individualität, so wie sie bei Pflanzen und Thieren beobachtet wird, Raum läfst.

gegenseitigen Diffusion fähige Körper sind. Verbindungen, welche Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff enthalten, sind auf diese Art dargestellt worden. Wiederum läfst sich aus dem *Aetherogel* eine andere Reihe von Kieselsäure-Gallerten ableiten, welche in Aether lösliche Flüssigkeiten, wie z. B. Oelsäure, enthalten.

Die Darstellung der *Glycerin-Verbindung* der Kieselsäure wird durch die Schwerflüchtigkeit des Glycerins erleichtert. Wird Kieselsäurehydrat erst in Glycerin gelegt und dann mit dieser Flüssigkeit gekocht, so geht Wasser über, ohne dafs das Aussehen der Gallerte sich ändert, ausgenommen dafs sie, wenn sie vorher opalisirend war, jetzt ganz farblos wird und in der Flüssigkeit untergetaucht nicht mehr sichtbar ist. Aber ein Theil der Kieselsäure hat sich dann gelöst, und zugleich mit der glycerinhaltigen Gallerte ist ein *Glycerosol* entstanden. Ein aus einem ursprünglich 9,35 pC. Kieselsäure enthaltenden Hydrat dargestelltes Glycerogel ergab bei der Verbrennungs-Analyse die Zusammensetzung :

| | |
|---|---|
| Glycerin | 87,44 |
| Wasser | 3,78 |
| Kieselsäure | 8,95 |
| | 100,17. |

Das Glycerogel nimmt, wenn es nicht sehr langsam dargestellt wurde, ein etwas kleineres Volum ein, als das ursprüngliche Hydrogel. Wird eine glycerinhaltige Gallerte der Destillation unterworfen, so schmilzt sie nicht, sondern die ganze Menge des Glycerins geht über, unter Zersetzung eines kleinen Theiles gegen das Ende des Versuchs.

Die Schwefelsäure-Verbindung, das *Sulphagel*, bietet auch Interesse wegen der Leichtigkeit mit welcher es sich bildet, und der Vollständigkeit der Entfernung des Wassers aus dem ursprünglichen Hydrogel. Ein Stück Kieselsäurehydrat zerfällt nicht, wenn es zuerst in Schwefelsäure, die mit ihrem

zwei- bis dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, gebracht wird und dann stufenweise in stärkere Säuren, bis zuletzt in concentrirtes Vitriolöl. Das Sulphagel sinkt in der letzteren Flüssigkeit unter, und kann mit einem Ueberschufs von Vitriolöl stundenlange destillirt werden, ohne seine Durchsichtigkeit oder die gallertige Beschaffenheit einzubüfsen. Dieses Sulphagel ist durchsichtig und farblos. Wird ein Sulphagel in einem offenen Gefäfse stark erhitzt, so erfordern die letzten Portionen des in Verbindung eingegangenen Schwefelsäurehydrats zu ihrer Austreibung eine höhere Temperatur, als der Siedepunkt der Säure ist. Der ganze Kieselsäuregehalt bleibt als Rückstand, in Form einer dem Bimsstein ähnlichen weifsen undurchsichtigen porösen Masse. In Wasser wird ein Sulphagel bald zersetzt, und das ursprüngliche Hydrogel entsteht wieder. Unter keinerlei Umständen entsteht eine salzartige Verbindung von Schwefelsäure und Kieselsäure. In Alkohol gelegt wird ein Sulphagel schliefslich zu einem reinen Alkogel. Aehnliche gallertige Kieselsäureverbindungen lassen sich mit den Monohydraten der Salpetersäure, Essigsäure und Ameisensäure leicht darstellen, alle sind vollkommen durchsichtig.

Die Bildung der jetzt beschriebenen Kieselsäure-Verbindungen zeigt, dafs einer Colloïdsubstanz Verwandtschaft in weiterem Umfange zukommen kann, als sich von vornherein vermuthen liefs. Die organischen Colloïdsubstanzen sind ohne Zweifel mit ähnlichen ausgedehnten Verwandtschaftskräften ausgestattet, welche für die Physiologie von Interesse sein mögen. Die Fähigkeit eines Stückes gallertiger Kieselsäure, an der Stelle von Wasser Alkohol oder selbst Oelsäure aufzunehmen, ohne zu zerfallen oder eine Aenderung der Form zu erleiden, mag vielleicht eine Einsicht vermitteln, wie die Durchdringung der albuminösen Substanz der Gewebe durch fette und andere unlösliche Substanzen, die bei der Verdau-

ung stattzuhaben scheint, vor sich geht. Noch bemerkenswerther und zu weiteren Vermuthungen Veranlassung gebend sind die *flüssigen Verbindungen* der Kieselsäure. Die flüssige Alkohol-Verbindung spricht für die Möglichkeit der Existenz einer gleichfalls löslichen und der Circulation mit dem Blute fähigen Verbindung des Colloïd-Albumins mit Oleïn.

Beachtung verdient noch, wie schwach die Kraft ist, welche zwei, verschiedenen physikalischen Klassen angehörige Substanzen, eine Colloïd- und eine Krystalloïdsubstanz, zusammenhält. Wird eine Verbindung zweier solcher Substanzen in eine Flüssigkeit gelegt, so kann schon das stärkere Diffusionsvermögen der Krystalloïdsubstanz ihre Abscheidung von der Colloïdsubstanz verursachen. So geht das in dem Kieselsäurehydrat in chemischer Verbindung enthaltene Wasser (eine Krystalloïdsubstanz) von der Kieselsäure (einer Colloïdsubstanz) fort, um in Alkohol zu diffundiren; und wenn der Alkohol wiederholt erneuert wird, so wird der ganze Wassergehalt in dieser Art entfernt, während zugleich Alkohol (eine andere Krystalloïdsubstanz) die Stelle des Wassers in der Verbindung mit der Kieselsäure einnimmt. Die überschüssig vorhandene Flüssigkeit (hier der Alkohol) nimmt ausschliefslich Besitz von der Kieselsäure. Der Vorgang findet in umgekehrter Weise statt, wenn ein Alkogel in eine beträchtliche Menge Wasser gebracht wird. Dann scheidet sich Alkohol aus der Verbindung aus, in Folge dessen dafs er unter diesen Umständen in Wasser diffundiren kann, und Wasser, welches jetzt die im Ueberschusse vorhandene Flüssigkeit ist, bemächtigt sich nun wieder der Kieselsäure. Solche Umwandlungen erläutern den vorherrschenden Einfluſs der Masse.

Selbst die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien geben der zersetzenden Wirkung der Diffusion nach. Die Verbindung von Kieselsäure mit 1 o. 2 pC. Natron ist eine

Colloïd-Lösung, und wird, wenn in einen Dialysator über Wasser in den leeren Raum (um Kohlensäure auszuschliefsen) gebracht, allmälig zersetzt. Das Natron diffundirt im ätzenden Zustande langsam weg und giebt, wenn mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft, das gewöhnliche braune Silberoxyd.

Die Pectisation der flüssigen Kieselsäure und mehrerer anderer flüssiger Colloïdsubstanzen wird durch die Berührung mit kleinen Mengen von Salzen in einer bis jetzt noch unverständlichen Weise bewirkt. Andererseits kann die gallertige Säure wieder verflüssigt werden durch die Berührung mit einer sehr mäfsigen Menge Alkali. Die letztere Umwandlung geht allmälig vor sich; 1 Th. Aetznatron, in 10000 Th. Wasser gelöst, verflüssigte 200 Th. Kieselsäure (im trockenen Zustand gedacht) in 60 Minuten bei 100° C. Gallertartige Zinnsäure wird gleichfalls durch eine kleine Menge Alkali, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, leicht verflüssigt. Das Alkali kann, nachdem es die gallertige Colloïdsubstanz verflüssigt hat, wiederum von ihr durch Diffusion in Wasser auf einem Dialysator geschieden werden. Die Lösung dieser Colloïdsubstanzen unter solchen Umständen kann betrachtet werden als analog der Lösung unlöslicher organischer Colloïdsubstanzen, wie sie bei der Verdauung in dem Thierkörper stattfindet, mit dem Unterschiede, dafs in jenem Falle die auflösende Flüssigkeit nicht sauer sondern alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure läfst sich als das „Pepton" der gallertigen Kieselsäure betrachten, und die Verflüssigung der letzteren durch eine Spur Alkali mag als die Peptisation der Gallerte bezeichnet werden. Die reinen Gallerten von Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure, wie sie durch Dialyse dargestellt werden können, sind dem Albumin noch mehr als ähnlich vergleichbar, da sie durch kleine Mengen Chlorwasserstoffsäure peptisirt werden.

*Flüssige Zinnsäure und Metazinnsäure.* — Flüssige Zinnsäure wird dargestellt, indem man Zinnchlorid mit Zusatz von Alkali, oder zinnsaures Natron mit Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, der Dialyse unterwirft. In beiden Fällen bildet sich auf dem Dialysator zuerst eine Gallerte; aber wenn die Salze wegdiffundirt sind, wird die Gallerte wieder durch die kleine Menge noch zurückbleibenden freien Alkali's peptisirt; das Alkali selbst kann durch längere Fortsetzung der Diffusion entfernt werden, welche Abscheidung durch Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Jodtinctur erleichtert wird. Die flüssige Zinnsäure wird durch Erhitzen zu flüssiger Metazinnsäure umgewandelt. Beide flüssigen Säuren sind bemerkenswerth durch die Leichtigkeit, mit welcher sie durch Zusatz einer geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, eben so wie durch Salze, pectisirt werden.

*Flüssige Titansäure* wird dargestellt, indem man gallertige Titansäure in einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure, ohne dafs dabei erwärmt wird, auflöst und die Flüssigkeit einige Tage lang auf einem Dialysator verweilen läfst. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als 1 pC. Titansäure enthalten, da sie sonst von selbst gelatinirt; aber in verdünnterem Zustand ist sie beständiger. Die Titansäure und die zwei Zinnsäuren liefern analoge Verbindungen mit Alkoholen u. s. w., wie sie für die Kieselsäure erhalten wurden.

*Flüssige Wolframsäure.* — Das Dunkel, welches bezüglich der Wolframsäure so lange geherrscht hat, wird einigermafsen durch die dialytische Untersuchung dieser Säure erhellt. Dieselbe ist in der That eine bemerkenswerthe Colloïdsubstanz, von welcher bisher nur die pectöse Form bekannt war. Flüssige Wolframsäure wird dargestellt, indem man verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorsichtig und in geringem Ueberschufs zu einer 5procentigen Lösung von wolframsaurem Natron setzt und dann die resultirende Flüssigkeit auf

einen Dialysator bringt. In Zwischenräumen von je zwei Tagen mufs der Zusatz von Salzsäure zwei- bis dreimal wiederholt werden, und die Dialyse mufs man andauern lassen bis alles Alkali entfernt ist. Es ist bemerkenswerth, dafs die *gereinigte* Säure (welche jedoch noch 0,4 pC. Alkali zurückhalten kann) durch Säuren, Salze oder Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nicht pectisirt wird. Läfst man sie zur Trockne eindunsten, so bildet sie glasartige Blättchen, ähnlich wie Gummi oder Leim, welche manchmal der Oberfläche der Abdampfschale so fest anhaften, dafs sie Theile derselben ablösen. Sie kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne dafs sie ihre Löslichkeit verliert oder in den pectösen Zustand übergeht; aber bei einer der Rothglühhitze sich nähernden Temperatur erleidet sie eine Molecular-Veränderung, indem sie zugleich 2,42 pC. Wasser verliert. Wird Wasser zu unveränderter Wolframsäure gesetzt, so wird die Säure dicklich und klebrig, wie Gummi; und mit etwa $^1/_4$ ihres Gewichtes an Wasser bildet sie eine Flüssigkeit von so hohem specifischem Gewichte, dafs Glas darauf schwimmt. Die Lösung braust mit kohlensaurem Natron auf. Die in Wasser gelöste Wolframsäure schmeckt nicht metallisch oder sauer, sondern vielmehr bitter und adstringirend. Lösungen, welche 5; 20; 50; 66,5 und 79,8 pC. trockene Säure enthalten, besitzen die folgenden specifischen Gewichte bei 19° : 1,0475; 1,2168; 1,8001; 2,396 und 3,243. Im luftleeren Raum eingedampft ist die flüssige Wolframsäure farblos, aber an der Luft färbt sie sich grünlich, wie es scheint in Folge der reducirenden Wirkung organischer Substanz. Flüssige Kieselsäure wird durch Mischen mit Wolframsäure vor dem Pectöswerden bewahrt, welcher Umstand wahrscheinlich in Zusammenhang steht mit der Bildung der von Marignac in neuerer Zeit beschriebenen merkwürdigen Doppelverbindungen dieser beiden Säuren.

*Molybdänsäure* ist (wie die Wolframsäure) bisher nur in der unlöslichen Form bekannt gewesen. Krystallisirtes molybdänsaures Natron wird in Wasser gelöst durch allmälig und überschüssig zugesetzte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, ohne dafs sofort Fällung erfolgt. Die auf einen Dialysator gebrachte saure Flüssigkeit kann nach einigen Stunden gelatiniren; es tritt aber wieder von selbst Verflüssigung ein, wenn die Salze wegdiffundirt sind. Nach wiederholtem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und mehrtägiger Dauer der Diffusion bleiben etwa 60 pC. flüssiger Molybdänsäure in fast reinem Zustande zurück. Sowohl bei der Dialyse der Wolframsäure als der der Molybdänsäure ist die osmotische Wirkung eine sehr beträchtliche; das Volum der sauren Lösungen wächst auf das Zwei- bis Dreifache von dem ursprünglichen. Die hierdurch verursachte Verdünnung verlangsamt die Reinigung, im Vergleich zu der der Kieselsäure, bei welcher die osmotische Wirkung unbeträchtlich ist. Die Lösung der reinen Molybdänsäure ist gelb, von adstringirendem Geschmack; sie verhält sich gegen Reagenspapier sauer und besitzt beträchtliche Stabilität. Die Säure kann bei 100° getrocknet werden, ohne sofort ihre Löslichkeit zu verlieren. Trockene Molybdänsäure hat dasselbe gummiartige Ansehen, wie Wolframsäure. Selbst nach dem Erhitzen bis nahe zu der Verflüchtigungs-Temperatur löst sich reine Molybdänsäure in Pulverform noch in einer Lösung von kohlensaurem oder zweifach-kohlensaurem Kali, unter Entwickelung von Kohlensäure. Beide Säuren verlieren ihre Colloïd-Eigenschaft, wenn sie mit Natron verbunden werden, und geben eine Anzahl krystallisirbarer Salze. Auch die reinen flüssigen Säuren werden unlöslich, wenn sie eine Zeit lang mit Chlorwasserstoffsäure und anderen starken Säuren erhitzt werden.

# Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

## 24. Ueber das einfach-gechlorte Chlorbenzol;

von *H. Limpricht.*

In einer Bd. CXXXIV, S. 55 dieser Annalen veröffentlichten Abhandlung beschrieb ich die bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl entstehenden Verbindungen, unter welchen in bei weitem gröfster Menge das Product $C_7H_5Cl_3$ enthalten war. Dieses habe ich jetzt so weit untersucht, dafs seine wesentlichsten Eigenschaften festgestellt sind.

Von Cahours *) ist in letzter Zeit eine Arbeit über verwandte Gegenstände erschienen; auch beschreibt er ein gleich zusammengesetztes, bei Einwirkung des Chlors auf Chlorbenzol entstehendes Product, dessen Siedepunkt er zu 235 bis 238° angiebt. Ich habe das Chlorbenzol einer gleichen Behandlung unterworfen und dabei ebenfalls die Verbindung $C_7H_5Cl_3$ erhalten, die aber wie die aus Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid gewonnene *zwischen 215 und 218° siedete.*

Beim Glühen derselben mit Kalk lieferten 0,886 Grm. 0,728 Chlorsilber = 53,1 pC. Chlor.

Die Formel $C_7H_5Cl_3$ verlangt 54,3 pC. Chlor.

Es scheint hiernach nicht mehr zweifelhaft, dafs die aus Chlorbenzoyl mit Phosphorchlorid und aus Chlorbenzol mit Chlor dargestellten Verbindungen nicht nur isomerisch, sondern *identisch* sind, und ich habe für sie zur Unterscheidung von dem isomerischen, aber andere Eigenschaften besitzen-

*) Ann. chim. phys. 1864. Decemberheft.

den Trichlortoluol den Namen *gechlortes Chlorbenzol* gewählt. — Die folgende Untersuchung wurde mit dem aus Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid erhaltenen Präparate angestellt.

*Natrium* bis zum Sieden mit $C_7H_5Cl_3$ erhitzt bekleidet sich an der Oberfläche mit einer schwarzen Kruste, die sich nach einiger Zeit ablöst; das Metall bleibt dann bei Stunden dauerndem Sieden blank und bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer geht zwischen 215 und 218° fast die ganze Menge des angewandten Products unverändert über. Die Bildung der schwarzen Kruste rührt sicher nur von einer Verunreinigung her, auf welche auch die Analysen (frühere Abhandlung S. 57) hindeuteten, und das einfach-gechlorte Chlorbenzol wird von Natrium nicht verändert.

*Zinknatrium* zersetzt $C_7H_5Cl_3$ bei gelindem Erwärmen mit grofser Heftigkeit und Aether entzieht der Masse eine Substanz, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung braun und harzig zurückbleibt.

*Kaliumsulfhydrat* in weingeistiger Lösung löst $C_7H_5Cl_3$ unter starker Wärmeentwickelung; Wasser scheidet Nichts oder sehr Wenig ab; auf Zusatz von Salzsäure fällt ein schön roth gefärbtes Oel, das mit Quecksilberoxyd unter Wärmeentwickelung eine Verbindung eingeht. Diese läfst sich mit kochendem absolutem Alkohol ausziehen und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung. — Das genauere Studium dieser Reaction behalte ich mir vor.

*Trockenes Ammoniakgas* wirkt nicht auf $C_7H_5Cl_3$ ein; man kann es lange darin erhitzen, sogar destilliren, ohne dafs es sich verändert.

*Ammoniakgas in wasserfreiem Aether* gelöst läfst sich mit $C_7H_5Cl_3$ mehrere Tage auf 140 bis 150° in zugeschmolzenen Röhren erhitzen, ohne dafs sich Salmiak abscheidet; beim Verdunsten des Ammoniaks und Aethers bleibt die Verbindung mit demselben Siedepunkt 215 bis 218° zurück.

*Wässeriges Ammoniak* mit $C_7H_5Cl_3$ im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt liefert ein gelbes Oel und Krystalle. Die Krystalle bestanden theils aus Salmiak und benzoësaurem Ammonium, die sich leicht in kaltem Wasser lösten und aus deren Lösung Salzsäure Benzoësäure abschied, theils aus Benzamid, das aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Oel war Benzonitril, als welches es durch den Geruch, und dadurch erkannt wurde, dafs es beim Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr sich in benzoësaures Kalium und Ammoniak zerlegte. — Die Zerlegung des gechlorten Chlorbenzols durch wässeriges Ammoniak erfolgt nach der Gleichung :

$$C_7H_5Cl_3 + NH_3 = \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + 3\,HCl$$

Das Benzonitril wird theilweise durch Einwirkung des wässerigen Ammoniaks in erhöhter Temperatur in Benzamid und benzoësaures Ammonium übergeführt.

*Anilin* und $C_7H_5Cl_3$, beide in ätherischer Lösung mit einander vermischt, erleiden keine Veränderung. Beim Abdestilliren des Aethers im Wasserbade tritt, wenn der Aether entfernt ist, eine heftige Reaction ein und es bleibt eine rothgelbe, harzige Masse. Diese besteht aus salzsaurem Anilin und der salzsauren Verbindung einer Base $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7''H_5\\ H\end{matrix}\right\}N_2$.

Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung :

$$C_7H_5Cl_3 + 4\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7''H_5\\ H\end{matrix}\right\}N_2,\ HCl + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N,\ HCl.$$

Die rothgelbe harzige Masse wird zuerst mit Aether gewaschen, um noch etwa anhängendes Anilin oder $C_7H_5Cl_3$ zu entfernen, dann das salzsaure Anilin mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen und der Rückstand in heifsem absolutem

Alkohol aufgenommen, der beim Erkalten Krystalle der Verbindung $C_{19}H_{16}N_2$, HCl absetzt.

Das salzsaure Anilin wurde aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Es besafs alle dieser Verbindung zukommenden Eigenschaften.

Aufserdem lieferten 0,284 Grm. 0,312 Chlorsilber = 26,8 pC. Chlor.

Von dem mit Platinchlorid erhaltenen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag hinterliefsen beim Glühen 0,868 Grm. 0,285 Grm. = 32,3 pC. Platin; die Anilinverbindung verlangt 32,8 pC. Platin.

Die Verbindung $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7H_5\\ H\end{matrix}\Big\rangle N_2$, HCl krystallisirt aus heifsem Weingeist in kleinen farblosen Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° kein Wasser verlieren. Sie sind in Aether unlöslich und ihre weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, scheidet dann aber beim Verdunsten kleine gelbe, warzig gruppirte Nadeln ab.

1. 0,191 Grm. lieferten 0,5145 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.
2. 0,398 „ „ 0,185 Chlorsilber.
3. 0,318 „ „ 0,145 „ (andere Bereitung).

| Berechnet nach der Formel $C_{19}H_{16}N_2$, HCl | | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. | 3. |
| C | 228 | 74,0 | 73,4 | — | — |
| H | 17 | 5,5 | 5,9 | — | — |
| N | 28 | 9,0 | — | — | — |
| Cl | 35 | 11,3 | — | 11,3 | 11,3 |
| | 308 | 100,0. | | | |

Die weingeistige Lösung dieser Verbindung giebt mit Natronlauge und Wasser einen krystallinischen Niederschlag der freien Base, welche aus heifsem Weingeist in kleinen Prismen krystallisirt, in Aether leicht löslich ist und bei 142° schmilzt.

0,205 Grm. lieferten 0,6805 Kohlensäure und 0,1225 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_{19}H_{16}N_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 228 | 83,8 | 83,8 |
| H | 16 | 5,9 | 6,6 |
| N | 28 | 10,3 | — |
| | 272 | 100,0. | |

Wird diese Base mit wenig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so dafs noch ein Theil ungelöst bleibt, und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt das schwefelsaure Salz als Syrup, der Spuren von Krystallisation zeigt; die wässerige Lösung wird nicht durch Weingeist gefällt. Ammoniak scheidet daraus die freie Base unverändert ab.

Mit Weingeist und etwas Salpetersäure übergossen löst sich die Base beim Erwärmen und bei freiwilligem Verdunsten setzen sich kleine körnige, in Wasser wenig lösliche Krystalle des salpetersauren Salzes ab.

Aufser diesen bestimmt characterisirten Producten bildet sich aus Anilin und $C_7H_5Cl_3$ noch eine andere Verbindung, die zugleich mit dem salzsauren Anilin von kaltem Alkohol gelöst, aus dieser Lösung aber nicht durch Aether gefällt wird. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Aethers bleibt sie als braune, dickflüssige Masse, die sich nicht in Wasser und Säuren löst, auch nicht zum Krystallisiren zu bringen ist und die ich defshalb nicht weiter untersucht habe.

*Feuchtes Silberoxyd*, das mit etwas Weingeist angerührt ist, zerlegt aufgetropftes $C_7H_5Cl_3$ mit Heftigkeit. Die nach mehrtägigem Stehen vom Chlorsilber abfiltrirte weingeistige Lösung enthielt Benzoëäther, der mit Wasser gefällt und nach dem Trocknen destillirt (Siedepunkt 210°) und analysirt wurde. Das Chlorsilber enthielt viel benzoësaures Silber beigemengt, aus dem mit Salzsäure die Benzoësäure abge-

schieden wurde. Die folgende Gleichung giebt ein Bild der Zersetzung :

$$C_7H_5Cl_3 + 3\,AgHO = 3\,AgCl + C_7H_6O_2 + H_2O.$$

Der Benzoëäther hatte sich durch Einwirkung der Benzoësäure auf den zugesetzten Alkohol gebildet.

*Trockenes Silberoxyd* und $C_7H_5Cl_3$ setzen sich um in Benzoësäureanhydrid und Chlorsilber :

$$2\,C_7H_5Cl_3 + 3\,Ag_2O = C_{14}H_{10}O_3 + 6\,AgCl.$$

Das mit Aether übergossene Silberoxyd wurde tropfenweise und unter starker Abkühlung, weil die Einwirkung eine sehr energische ist, mit der berechneten Menge $C_7H_5Cl_3$ vermischt, die ätherische Lösung nach 24 Stunden abfiltrirt und das beim Verdunsten übrig bleibende gelbliche Oel im Vacuum getrocknet; es erstarrte bei der Berührung krystallinisch. Da die Analyse noch 8,6 pC. Chlor darin nachwies, so wurde es nochmals in Aether gelöst und mit einer dem Chlorgehalt entsprechenden Menge Silberoxyd mehrere Tage in Berührung gelassen. Nachdem es auf angegebene Weise wieder abgeschieden war, glich es vollkommen dem Benzoësäureanhydrid, enthielt jedoch noch immer 3,6 pC. Chlor.

0,233 Grm. lieferten 0,616 Kohlensäure und 0,1045 Wasser = 72,1 pC. C und 4,9 pC. H.

Nimmt man das Chlor in der Form $C_7H_5Cl_3$ beigemengt an und bringt eine den 3,6 pC. Chlor entsprechende Menge dieser Verbindung in Abzug, so besitzt der Rest die Zusammensetzung des Benzoësäureanhydrids :

| | | | | | Gefunden | | Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 72,1 | | 2,8 | | 69,9 | 74,8 | 74,3 |
| H | 4,9 | | 0,2 | | 4,7 | 5,0 | 4,4 |
| | | Cl | 3,6 | O | 18,8 | 20,2 | 21,3 |
| | | | 6,6 | | 93,4 | 100,0 | 100,0. |

Um das Chlor vollständig zu entfernen wurde nochmals mit Aether und Silberoxyd vier Wochen in Berührung

gelassen, nichtsdestoweniger enthielt das Product noch 1,5 pC. Cl. — Bei der Destillation desselben gingen unter 360° nur wenige Tropfen über; das dann nach Entfernung des Thermometers in einer andern Vorlage gesammelte Destillat war ein schwach gelbliches Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, bei 35° schmolz und noch immer 1,5 pC. Chlor enthielt.

0,189 Grm. lieferten 0,5015 Kohlensäure und 0,0745 Wasser = 72,8 pC. C und 4,3 pC. H.

Bringt man das Chlor in Form von $C_7H_5Cl_3$ in Abzug, so erhält man für den Rest wieder die Zusammensetzung des Benzoësäureanhydrids:

| | | | | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 72,8 | 1,2 | | 71,6 | 73,7 | 74,3 |
| H | 4,3 | 0,1 | | 4,2 | 4,3 | 4,4 |
| | Cl | 1,5 | O | 21,4 | 22,0 | 21,3 |
| | | 2,8 | | 97,2 | 100,0 | 100,0. |

Ich habe mich durch einen Gegenversuch mit reinem Benzoësäureanhydrid überzeugt, dafs der Schmelzpunkt allerdings bei 42°, der Siedepunkt aber weit höher liegt, als gewöhnlich angegeben wird; auch hier ging die Hauptmenge erst bei einer 360° übersteigenden Temperatur über und das Destillat war ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel.

Das aus einfach-gechlortem Chlorbenzol mit Silberoxyd erhaltene Product wurde endlich noch mit concentrirtem Ammoniak übergossen und dadurch in Benzamid verwandelt; seine Identität mit Benzoësäureanhydrid kann daher keinem Zweifel mehr unterliegen.

Die Schwierigkeit, die letzten Producte Chlor aus $C_7H_5Cl_3$ mit Silberoxyd zu entfernen, habe ich in demselben oder noch erhöhtem Mafse bei der Einwirkung von Silbersalzen gefunden, und dieses ist die Ursache, dafs die ganze Untersuchung

mehr Zeit in Anspruch genommen hat, als aus den Resultaten ersichtlich ist.

*Absoluter Alkohol* mit $C_7H_5Cl_3$ mehrere Stunden auf 130 bis 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt zerlegt sich damit in Benzoësäure, Chloräthyl und Wasser:

$$C_7H_5Cl_3 + 3\,C_2H_6O = 3\,C_2H_5Cl + C_7H_6O_2 + H_2O.$$

Ein Theil der Benzoësäure bildet mit dem Weingeist Benzoëäther.

Die auf 0° abgekühlten Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck im Innern; bei gelindem Erwärmen entwich Chloräthyl in grofser Menge und der Rückstand theilte sich in zwei Schichten, eine aus Wasser, die andere aus Benzoëäther, in welchem die Benzoësäure gelöst war, bestehend. Durch Schütteln mit Sodalösung wurde die Benzoësäure ausgezogen und der ausgewaschene und getrocknete Benzoëäther destillirt. Er siedete zwischen 210 und 213° und lieferte bei der Analyse die berechneten Zahlen.

*Natriumalkoholat* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von $C_7H_5Cl_3$ theilweise in Chlornatrium und $\begin{matrix}C_7H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\Big\}O_3$ zersetzt:

$$C_7H_5Cl_3 + 3\,C_2H_5NaO = 3\,NaCl + C_7H_5(C_2H_5)_3O_3.$$

Vollständig ist die Umwandlung jedoch erst nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade.

Es wurde die berechnete Menge Natrium in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether und $C_7H_5Cl_3$ vermischt acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abgegossen und nun im Wasserbade in der Weise erhitzt, dafs der durch einen Kühlapparat condensirte Aether wieder in den Kolben zurückflofs; nach einigen Stunden wurde vom abgeschiedenen Chlornatrium filtrirt und mit dem Filtrat dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch Chlornatrium bildete. Darauf wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt und aufser

Aether und Weingeist eine zwischen 215 und 225° siedende Flüssigkeit gewonnen, die bei nochmaliger Destillation gröfstentheils zwischen 220 und 225° überging.

Sie war wasserhell, roch angenehm dem Benzoëäther ähnlich und zeigte sich beim Glühen mit Kalk frei von Chlor.

0,175 Grm. lieferten 0,4425 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{20}O_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 156 | 69,6 | 69,0 |
| H | 20 | 8,9 | 8,6 |
| O | 48 | 21,5 | — |
| | 224 | 100,0. | |

*Concentrirte Jodwasserstoffsäure* scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur einzuwirken; erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so tritt sehr heftige Explosion ein.

Bei den folgenden Versuchen mit Silbersalzen wurde von letzteren immer so viel genommen, dafs auf 1 Mol. $C_7H_5Cl_3$ etwas mehr als 3 At. Ag kamen; der zum Verdünnen dienende Aether war mit Chlorcalcium und Natrium vollkommen von Wasser und Weingeist befreit.

*Cyansilber* mit Aether übergossen wird von $C_7H_5Cl_3$ auch bei mehrtägigem Stehen nicht angegriffen. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade und mehrstündigem Erhitzen des Rückstandes auf 100° hatte sich nur eine geringe Menge des Cyansilbers in Chlorsilber verwandelt. Beim Ausziehen der Masse mit Aether und Abdestilliren der ätherischen Lösung blieb ein vollständig zwischen 215 und 218° übergehender Rückstand, der im geringen Grade den Geruch des unreinen Cyanäthyls besafs.

*Salpetersaures Silber* gepulvert und mit Aether übergossen wird von $C_7H_5Cl_3$ zerlegt. Läfst man, nachdem diese Verbindung sehr langsam zugetropft ist, das verschlossene Gefäfs in der Kälte stehen, so füllt es sich mit rothen

Dämpfen und die nach mehreren Tagen abgegossene ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten Benzoësäure. Beim Lösen von 0,737 Grm. derselben in Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure lieferte das Filtrat mit Schwefelsäure 0,705 Grm. schwefelsaures Baryum; obige Menge Benzoësäure hätte 0,701 Grm. schwefelsaures Baryum geben müssen.

*Schwefelsaures Silber* mit Aether übergossen wird von $C_7H_5Cl_3$ in der Kälte nicht angegriffen. Nach einigen Tagen wurde der Aether im Wasserbade entfernt und der Rückstand 12 Stunden auf 100° erhitzt; auch jetzt war noch viel schwefelsaures Silber unzersetzt. Der ätherische Auszug hinterliefs nach dem Abdestilliren ein Oel, welches freie Schwefelsäure (8,2 pC.) enthielt und beim Glühen mit Kalk Chlor (30,2 pC.) lieferte. Bei der Verbrennung wurden Zahlen erhalten, die auf ein Gemenge von $C_7H_5Cl_3$ und Benzoësäureanhydrid hindeuteten, und endlich bildete sich beim Uebergiefsen mit Ammoniak Benzamid in reichlicher Menge.

*Essigsaures Silber* zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit $C_7H_5Cl_3$ und diese Metamorphose habe ich gründlicher studirt, als die mit den anderen Silbersalzen. — Es könnte sich durch wechselseitige Zersetzung die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_7'''H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$ bilden und aus dieser durch Abgabe eines Moleculs Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_7'''H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, welche isomerisch oder auch identisch mit Benzoyl-Acetylanhydrid wäre. Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist:

| | A. $\left.\begin{matrix}C_7'''H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$ | | | B. $\left.\begin{matrix}C_7'''H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 156 | 58,6 | C | 108 | 65,8 |
| H | 14 | 5,2 | H | 8 | 4,8 |
| O | 96 | 36,2 | O | 48 | 29,4 |
| | 266 | 100,0 | | 164 | 100,0. |

1. Essigsaures Silber wurde mit $C_7H_5Cl_3$ und Aether 24 Stunden in Berührung gelassen, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation im Wasserbade vom Aether befreit und der flüssige Rückstand nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt.

0,470 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,484 Chlorsilber = 25,2 pC. Cl.

0,2645 Grm. lieferten 0,502 Kohlensäure und 0,1002 Wasser = 51,8 pC. C und 4,2 pC. H.

Den 25,2 Cl entsprechen in der Verbindung $C_7H_5Cl_3$ 20,0 C und 1,2 H, nach deren Abzug sich für den Rest eine der Formel A sehr nahe kommende Zusammensetzung berechnet :

| | | | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 51,8 | 20,0 | | 31,8 | 59,3 |
| H | 4,2 | 1,2 | | 3,0 | 5,6 |
| | | Cl 25,2 | O | 18,8 | 35,1 |
| | | 46,4 | | 53,6 | 100,0. |

2. Ueberschüssiges essigsaures Silber wurde mit $C_7H_5Cl_3$ und Aether vier Wochen stehen gelassen, und da ein Versuch in der Flüssigkeit noch Chlor nachwies, dieselbe nochmals acht Tage mit einer neuen Menge des Silbersalzes zusammengestellt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade und 24stündigem Verweilen im Vacuum eine wasserhelle, stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft in kleine Krystalle verwandelte.

0,430 Grm. anhaltend mit Wasser auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, lieferten 0,172 Chlorsilber = 9,8 pC. Cl.

0,191 Grm. lieferten 0,432 Kohlensäure und 0,088 Wasser = 61,7 pC. C und 5,1 pC. H.

Wird die Rechnung wie bei 1 ausgeführt, so erhält man die Zusammensetzung einer nach der Formel B zusammengesetzten Verbindung :

| | | | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 61,7 | | 7,7 | | 54,0 | 55,8 |
| H | 5,1 | | 0,4 | | 4,7 | 5,7 |
| | | Cl | 9,8 | O | 23,4 | 28,5 |
| | | | 17,9 | | 82,1 | 100,0. |

Sie wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt. Das Sieden begann bei 130°, das Thermometer stieg gleichmäfsig bis 310° und nach Entfernung desselben ging bei verstärktem Feuer die ganze Menge mit Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstandes über. Das Destillat zwischen 130 und 310° war wasserhell und liefs sich durch nochmalige Rectification in Essigsäureanhydrid (Siedepunkt 130 bis 140°) und die Verbindung $C_7H_5Cl_3$ (Siedepunkt 215°) zerlegen. Das über 310° erhaltene Destillat erstarrte in der Vorlage und bestand wesentlich aus Benzoësäureanhydrid : Es löste sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, langsam beim Kochen mit Natronlauge, unter Zurücklassung einer geringen Menge beim Erkalten butterartig erstarrenden Oels; aus der Lösung in Natronlauge fällten Säuren Benzoësäure. Das über 310° erhaltene Destillat wurde analysirt :

0,215 Grm. lieferten 0,599 Kohlensäure und 0,091 Wasser = 75,9 pC. C und 4,7 pC. H.

Das Benzoësäureanhydrid verlangt 74,3 pC. C und 4,4 pC. H, wovon die gefundenen Zahlen wegen des beigemengten Körpers, der sich beim Kochen mit Natronlauge nicht löste, etwas abweichen. Doch lassen sie keinen Zweifel, wenn auch die Eigenschaften noch berücksichtigt werden, dafs die bei der Destillation über 310° gewonnene Verbindung wesentlich aus Benzoësäureanhydrid bestand.

Es wurde oben angeführt, dafs die aus essigsaurem Silber und $C_7H_5Cl_3$ resultirende Verbindung nach kurzem Stehen an der Luft krystallisirte; dasselbe trat auch bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure ein und hatte defs-

halb wahrscheinlich seinen Grund in der Verdunstung der beigemengten ölförmigen Verbindung $C_7H_5Cl_3$. Um dieselbe vollständig zu entfernen löste ich die Krystalle in sehr wenig warmem Aether, sammelte sie nach dem Herauskrystallisiren in der Kälte auf einem Filter, wusch mit wenig kaltem Aether und trocknete im Vacuum. Es waren kleine weifse undurchsichtige Nadeln, die im Luftbade bei etwa 70° theilweise schmolzen, sehr langsam wieder erstarrten und sich in der Kälte in einer Sodalösung nicht auflösten.

0,185 Grm. lieferten 0,008 AgCl = 1,1 pC.

0,199 Grm. lieferten 0,4865 Kohlensäure und 0,088 Wasser = 66,1 pC. C und 4,9 pC. H.

| | | | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 66,1 | | 0,9 | | 65,2 | 66,7 |
| H | 4,9 | | — | | 4,9 | 5,0 |
| | | Cl | 1,1 | O | 27,9 | 28,3 |
| | | | 2,0 | | 98,0 | 100,0. |

Die Zusammensetzung entspricht wieder nahezu der Formel B. Wie leicht zersetzbar diese Verbindung ist, geht daraus hervor, dafs bei nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether 70,1 pC. C und 4,9 pC. H gefunden wurden, welche Zahlen eine theilweise Umwandlung der Verbindung in Benzoësäureanhydrid andeuten. Ich konnte daher nicht erwarten, bei Wiederholung des Versuchs mit essigsaurem Silber und $C_7H_5Cl_3$ bessere Resultate zu erhalten. Die Zersetzung beider wird wahrscheinlich durch die Gleichung

$$C_7H_5Cl_3 + 3\,C_2H_3AgO_2 = 3\,AgCl + \begin{matrix} C_7H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big|O_2 + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big|O$$

wiedergegeben. Das Essigsäureanhydrid verdunstet beim Stehen an der Luft und im Vacuum und es bleibt die Verbindung $\begin{matrix} C_7H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big|O_2$, welche isomerisch mit dem Benzoyl-Acetyl-anhydrid $\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big|O$ ist, der ich aber obige Formel gelassen habe, weil ihre Fähigkeit zu krystallisiren einen Unter-

schied von dem ölförmigen Benzoyl-Acetylanhydrid andeutet.

*Bernsteinsaures Silber* mit $C_7H_5Cl_3$ und Aether zusammengebracht schien in der Kälte keine Einwirkung auszuüben; nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade trat heftige Reaction ein, wobei in Folge der Wärmeentwickelung bis in den Kühlapparat weifse Nadeln (Bernsteinsäureanhydrid?) sublimirten. Der weifse poröse Rückstand trat an Aether zuerst eine gelbe ölige Substanz, zuletzt darin viel schwerer lösliche weifse nadelförmige Krystalle, wie es schien Bernsteinsäureanhydrid ab. Die gelbe ölige Substanz enthielt noch Chlor (3,3 pC.), erstarrte allmälig im Vacuum und schien nach der qualitativen Prüfung aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid zu bestehen.

Das gechlorte Chlorbenzol zeigt nach diesen Versuchen grofse Neigung, sich in Benzoësäure oder unmittelbar von derselben sich ableitende Verbindungen zu verwandeln. Durch wechselseitige Zersetzung mit Silbersalzen lassen sich nicht oder nur schwierig Verbindungen mit Säuren, die auch sehr leicht wieder zerfallen, daraus gewinnen. Mit Natriumalkoholat wird ein Aether, $\begin{matrix} C_7H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\Big\}O_3$, und mit Anilin eine Base, $\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_7H_3 \\ H \end{matrix}\Big\}N_2$, erhalten.

Dafs das isomerische Trichlortoluol — aus Toluol mit Chlor dargestellt — abweichende Eigenschaften besitzt, hat Naquet schon nachgewiesen. Ich werde die Untersuchung dieses Körpers, die ich bald beendigt habe, demnächst veröffentlichen.

Greifswald, 26. Februar 1865.

# Ueber das Zerfallen des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Chlorwasserstoffsäure und der Kohlensäure, und über die Zersetzung des Ammoniaks;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

In einer kürzlich gemachten Mittheilung habe ich gezeigt, wie man das Zerfallen (die theilweise Zersetzung bei einer Temperatur, welche unterhalb der Temperatur der vollständigen Zersetzung liegt) des Kohlenoxyds mittelst eines Apparats nachweisen kann, dessen Beschreibung ich hier nicht noch einmal zu geben brauche **). Ich will nur erinnern, dafs derselbe wesentlich besteht aus einem Porcellanrohr, welches man auf die höchste Temperatur erhitzen kann, und aus einem dasselbe seiner ganzen Länge nach durchziehenden engen Metallrohr, welches mittelst eines durchfliefsenden Wasserstroms auf gewöhnlicher Temperatur erhalten wird. Der Zwischenraum mit ringförmigem Querschnitt, in welchem das dem Versuche gerade unterworfene Gas circulirt, setzt sich also aus zwei Wandungen zusammen, deren Temperaturen um 1500° verschieden sein können.

1) *Schweflige Säure.* — Läfst man durch diesen Apparat, welchen ich zur Abkürzung den mit dem heifsen und dem kalten Rohr nennen werde, bei einer Temperatur von etwa 1200° einen Strom vollkommen trockener und durch Wasser absorbirbarer schwefliger Säure streichen, so erhält man ohne die geringste Schwierigkeit eine theilweise Zersetzung der schwefligen Säure zu Schwefel und wasserfreier Schwefel-

*) Compt. rend. LX, 817.

**) Vgl. diese Annalen CXXXIV, 122.

säure. Das von mir angewendete Metallrohr bestand aus Kupfer, welches galvanoplastisch mit einer dicken Schichte reinen Silbers überzogen war *); das Silber übt bekanntlich selbst bei etwa 300° keine merkliche Einwirkung auf die schweflige Säure aus, und also gewifs keine bei 10°, auf welcher Temperatur das Metallrohr bei meinen Versuchen constant erhalten wurde. Wenn der Strom von schwefliger Säure einige Stunden lang hindurchgestrichen war, zeigt sich das aus dem Apparat genommene, mit Silber überzogene Rohr an seiner Oberfläche stark durch Schwefelsilber geschwärzt und aufserdem mit einer Schichte wasserfreier Schwefelsäure überzogen, welche sofort die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Chlorbaryumlösung einen beträchtlichen Niederschlag hervorbringt.

Die schweflige Säure ist also zerfallen oder unvollständig zersetzt worden zu Schwefel, welcher sich auf dem Silber abschied, und zu Sauerstoff, welcher bei dem Zusammentreffen mit der überschüssigen schwefligen Säure unter den später angegebenen Umständen wasserfreie Schwefelsäure bildete. Die schweflige Säure ist bisher immer als ganz unzersetzbar durch die Hitze betrachtet worden **).

Ich habe in meiner letzten Mittheilung gezeigt, welche innige Beziehungen zwischen den Wirkungen des electrischen Funkens und den mittelst des Apparates mit dem heifsen und

---

*) Ich verdanke Herrn P. Christofle alle die Apparate dieser Art, welche ich angewendet habe; sie bestehen aus Kupfer, welches mit der gröfsten Vollkommenheit mit Silber, Gold oder Platin überzogen ist.

**) Die Zersetzung der schwefligen Säure zu Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure durch den von einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat gelieferten Funkenstrom war 1860 durch Buff und Hofmann beobachtet worden; vgl. diese Annalen CXIII, 145. *D. R.*

dem kalten Rohre bewirkten Zersetzungen oder Verbindungen bestehen. Die Aehnlichkeit der beiden Arten von Wirkungen tritt bei jedem Versuche deutlicher hervor.

So wird die schweflige Säure durch den electrischen Funken des Ruhmkorff'schen Apparates zu Schwefel und Schwefelsäure zersetzt. Dieſs läfst sich mittelst zwei sehr einfacher Versuche beweisen. Man füllt zwei kleine graduirte Eudiometer mit reiner schwefliger Säure; in das eine bringt man einige Tropfen einer Lösung von Chlorbaryum in gesättigter wässeriger schwefliger Säure; in das andere bringt man Schwefelsäurehydrat. Man läfst in den beiden Eudiometern den electrischen Funken einige Tage lang hindurchschlagen, und man sieht das Quecksilber *) in den beiden Eudiometern bis zu den Platindrähten steigen, d. h. das verschwindende Gas vollständig ersetzen. Es scheidet sich beträchtlich viel Schwefel oben in den Eudiometern ab, und die zugleich entstandene Schwefelsäure wird in dem einen Falle von der Chlorbaryumlösung unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt, in dem anderen Falle von dem Schwefelsäurehydrat unter Bildung von rauchender Schwefelsäure aufgenommen. Der erste dieser beiden Versuche lehrt die Natur der gebildeten Producte kennen; der zweite zeigt, dafs der von der Chlorbaryumlösung gelieferte Wasserdampf keinen Einflufs auf die Zersetzung ausübt.

Läfst man den electrischen Funken in schwefliger Säure über Quecksilber, ohne dafs eine absorbirende Flüssigkeit zugesetzt ist, durchschlagen, so zersetzt sich das Gas theilweise, und Schwefel scheidet sich ab. Aber die Zersetzung

*) Bei diesen Versuchen mufs man immer die freie Oberfläche des Quecksilbers mit einer Schichte concentrirter Schwefelsäure überdecken, um die Luft zu verhindern, längs der vom Quecksilber nicht benetzten Glaswandungen in das Innere des Eudiometers einzudringen.

stockt, wenn die Tension der wasserfreien Schwefelsäure eine gewisse Gröfse erreicht hat, welche allzu wechselnd war als dafs sie hier angegeben werden könnte. Dieser Versuch zeigt jedoch, dafs die Zerfallungs-Tension bei der durch den electrischen Funken den Gaspartikeln mitgetheilten Temperatur beträchtlich ist.

Läfst man den Funken auf ein Gemische von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff über Schwefelsäurehydrat einwirken, so verbinden sich die Gase vollständig und sehr rasch unter Bildung von wasserfreier Schwefelsäure, die von dem Schwefelsäurehydrat ohne Ausscheidung von Schwefel absorbirt wird. Dieser Versuch beweist, dafs die Bildung von Schwefelsäure bei dem Zerfallen der schwefligen Säure eine secundäre Erscheinung ist, welcher die Zersetzung der schwefligen Säure zu sich abscheidendem Schwefel und zu Sauerstoff, der sich im Entstehungszustand mit der überschüssigen schwefligen Säure vereinigt, vorhergeht.

2) *Chlorwasserstoffsäure.* — Die Chlorwasserstoffsäure hat bis jetzt allen Versuchen widerstanden, welche man angestellt hat um sie einfach durch Hitze in ihre Elemente zu zerlegen *). Es ist leicht, hierfür den Grund einzusehen: erstlich ist offenbar ihre Zerfallungs-Tension bei hohen Temperaturen sehr gering, und dann verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff so leicht, dafs man sich nicht vorstellen kann, wie die unter dem Einflufs der Hitze momentan von einander getrennten Elemente bei dem Erkalten unvereinigt bleiben können. Es mufste somit ein Kunstgriff in Anwendung gebracht werden, welcher die Anwendung des Apparates mit dem heifsen und dem kalten Rohr erlaube.

Ich hatte zuerst als kaltes Rohr ein versilbertes Rohr benutzt, welches mit sehr reiner und empfindlicher Lack-

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 149. *D. R.*

mustinctur überzogen war, wie man sie nach Luynes' schönem Verfahren jetzt erhalten kann. Die durch das, auf mindestens 1500° erhitzte Porcellanrohr streichende Chlorwasserstoffsäure röthete die Lackmustinctur stark ohne sie in anderer Weise zu verändern. Aber da vollkommen trockenes Chlor nur eine sehr schwache, wenn irgend eine Wirkung auf ganz trockene Farbstoffe ausübt, so beweist dieser Versuch nur eine Thatsache, um deren willen ich desselben erwähne: dafs nämlich das kalt gehaltene Rohr an keiner Stelle seiner Oberfläche sich merklich über die Temperatur des dasselbe durchströmenden Wassers erhebt. Und doch befindet es sich in einer Umgebung von so hoher Temperatur, dafs das Auge nicht den Glanz des hervorgebrachten Lichtes ertragen kann.

Ich ersetzte die Lackmustinctur durch Quecksilber, welches mit dem Silber des Rohres sich amalgamirend an der Oberfläche des letzteren eine spiegelnde Schichte hervorbringt, in welcher nur ein geringer Quecksilbergehalt enthalten sein darf. Pebal und ich haben gezeigt, dafs Chlorwasserstoff auf das Quecksilber bei 360° in keiner Weise einwirkt, während Chlor durch Quecksilber mit grofser Leichtigkeit absorbirt wird. Indem ich constant kalt gehaltenes Quecksilber in eine sehr heifse Atmosphäre brachte, in welcher ich freies Chlor neben einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoff vermuthete, hatte ich ein sehr sicheres und sehr empfindliches Reagens auf Chlor. Ich liefs also in den Apparat mit dem heifsen und dem kalten Rohre Chlorwasserstoffgas treten (dieses war vollständig absorbirbar durch Wasser und von einem etwaigen Chlorgehalt durch längere Berührung mit einer Lösung von Eisenvitriol befreit), welches zwischen der Wandung des auf etwa 1500° erhitzten Porcellanrohres und der auf 10° erhaltenen, mit Silberamalgam überzogenen Oberfläche des Metallrohres strömte. Ich erhielt

nach einigen Stunden ein ganz scharfes Resultat. Das Quecksilber und selbst das Silber hatten sich oberflächlich mit etwas Chlor verbunden, denn bei dem Befeuchten des amalgamirten Rohres mit Ammoniakflüssigkeit schwärzte sich das Rohr und in der Ammoniakflüssigkeit löste sich eine kleine Menge Chlorsilber. Es war also Chlor frei geworden, und bei einem Versuche, bei welchem ich eine ganz besondere Sorgfalt darauf verwandte dafs die Apparate ganz dicht schliefsend seien, sammelte ich einige Cubikcentimeter eines brennbaren Gases auf, welches eine erhebliche Menge Wasserstoff enthielt. Ich mufs jedoch sagen, dafs diese Mengen Chlor und Wasserstoff nur sehr klein sind, was mich annehmen läfst, dafs die Chlorwasserstoffsäure bei etwa 1500° *) eine merkliche aber sehr schwache Zerfallungs-Tension besitzt.

Die Einwirkung des electrischen Funkens auf das Chlorwasserstoffgas führt genau zu denselben Folgerungen.

Läfst man durch reine und trockene Chlorwasserstoffsäure, die in einem in Quecksilber tauchenden Eudiometer enthalten ist, die Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates während viermal vierundzwanzig Stunden hindurchschlagen, so tritt Anfangs Volumverminderung ein, während zugleich die Oberfläche des Quecksilbers matt wird indem sie sich mit Chlorür überzieht; dann bleibt das Volum unverändert und das Quecksilber verändert sich nicht weiter. Die Analyse des dann noch bleibenden Gases wies darin freien Wasserstoff nach.

| | | Zersetzte Menge |
|---|---|---|
| Volum d. Chlorwasserstoffsäure | 312 | |
| Volum d. Gases nach Einwirkung d. Funken | 290 | 0,07 |
| Volum d. Wasserstoffs | 18 | |
| Volum d. Wasserstoffs, berechnet | 11 | |

*) Wenn die Temperatur sehr hoch ist, findet man an der Oberfläche des kalt gehaltenen Rohres ein pulveriges Gemenge von Chloraluminium und Chlorkalium, herrührend von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Feldspath, mit welchem das Porcellan überzogen ist.

Dieses Resultat entspricht einer äufserst kleinen Zerfallungs-Tension, wie ich später zeigen werde.

*3) Kohlenoxyd.* — In meiner letzten Mittheilung habe ich gezeigt, dafs man mittelst des Apparates mit dem kalten uud dem heifsen Rohr das Kohlenoxyd zum Zerfallen bringen kann, so dafs sich Kohlensäure bildet und Kohlenstoff ausscheidet. Es geht hieraus hervor, dafs das Kohlenoxyd selbst bei Gegenwart von Kohlenstoff sich theilweise zu Kohlensäure umwandeln mufs.

In der That : bringt man in ein Rohr aus grünem Glase eine abgewogene Menge Kienrufs, welcher lange Zeit in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas geglüht war, läfst man über diesen Kienrufs vollkommen reines Kohlenoxydgas streichen und läfst endlich das aus dem Apparat austretende Gas in Barytwasser oder in die Kalilösung eines Liebig'schen Kugelapparates treten, so constatirt man, dafs das Gewicht des Rohres mit Kienrufs in Folge der darin vorgegangenen Ausscheidung von Kohlenstoff merklich zugenommen hat und dafs die absorbirenden Flüssigkeiten eine entsprechende Menge Kohlensäure aufgenommen haben. Dieses Zerfallen ist bei der Schmelztemperatur des Glases sehr schwach, welche Temperatur man jedoch erreichen mufs, was diesen letztbesprochenen Versuch sehr schwierig macht. Auch habe ich nur 4 Milligramm Kohlenstoff in dem den Kienrufs enthaltenden Rohr ausgeschieden und 18 Milligramm Kohlensäure in den Absorptionsröhren erhalten, als ich den Versuch einige Stunden lang dauern liefs. Aber wendet man ein Porcellanrohr an der Stelle des Glasrohrs an und begnügt sich damit, nur die Kohlensäure zu wägen, so kann man, bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers liegenden Temperatur, sehr rasch mehrere Decigramm Kohlensäure sich bilden lassen, indem man 10 bis 15 Liter Kohlenoxydgas über geglühten Kienrufs leitet. So beweist man die anscheinend paradoxe

Behauptung, dafs das Kohlenoxyd bei der Berührung mit zum Rothglühen erhitzter Kohle theilweise zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Es geht auch aus meinen früheren Versuchen über die Kohlensäure hervor, dafs dieselbe bei hoher Temperatur, und zwar auch bei Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff, sich theilweise umwandeln und zerfallen kann zu Kohlenoxyd und Sauerstoff. Es folgt hieraus, dafs ein Gemische von Sauerstoff und Kohlensäure bei dem Durchstreichen durch ein rothglühendes Porcellanrohr kohlenoxydhaltig wird. Diese Behauptung, welche wie die vorhergehende anscheinend paradox ist, findet jedoch ihren Beweis in den denkwürdigen Versuchen*) von Dumas und Stas über das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs. Diese Forscher fanden, dafs bei dem Verbrennen von Diamant, von Graphit, von Kohlenstoff überhaupt, selbst wenn die Verbrennung in einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff vor sich geht, niemals reine Kohlensäure entsteht sondern immer ein Gemische dieses Gases mit erheblichen Mengen Kohlenoxydgas, und dafs dieses Gemische über rothglühendes Kupferoxyd geleitet werden mufste, damit man ein durch Kali vollständig absorbirbares Gas erhalte.

Der electrische Funken, welcher in derselben Art wie der Apparat mit dem heifsen und dem kalten Rohr wirkt, zeigt diese Zerfallungs-Erscheinungen in der deutlichsten Weise; man könnte dieselben sogar messen, wenn man die Temperatur kennte, die der Funken den Gaspartikeln, durch die er geht, mittheilt, welche Temperatur der Natur der Sache nach von der specifischen Wärme und der Dichtigkeit des Gases abhängt.

---

*) Diese Versuche haben Favre und Silbermann bestätigt, und bei ihren Untersuchungen der Kohlenoxyd-Bildung Rechnung getragen.

Bringt man in ein Eudiometer 220 Vol. reines Kohlenoxydgas und läfst den Funken 72 Stunden lang hindurchschlagen, so vermindert sich das Volum des Gases auf 217 oder 217,5 Vol. In diesem Gas zeigt Kali 5 Vol. Kohlensäure an *), wonach die Menge des durch den Funken zersetzten Kohlenoxyds nur 22 Tausendtel der Gasammtmenge dieses Gases beträgt. Die Zerfallungs-Tension des Kohlenoxydgases ist also bei einer schon sehr hohen Temperatur ungemein klein, wie diefs auch aus meinen Versuchen mit dem Apparat aus dem heifsen und dem kalten Rohre hervorgeht.

Aber diese Tension ist doch hinreichend grofs dafür, dafs man, indem man sie jeden Augenblick aufhebt, die vollständige Zersetzung des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff und Kohlensäure bewirken kann. Man erreicht diefs, indem man in das Eudiometer über das Quecksilber eine übersättigte Kalilösung einführt. Die obere Wölbung der Eudiometer-Röhre erfüllt sich mit einem Schnee von sehr leichtem Kienrufs, welchen man von Zeit zu Zeit fallen läfst, um dem Funken zu ermöglichen, sich frei zu entwickeln, und das Quecksilber steigt bis an die Platindrähte. Das Kohlenoxyd hat sich dann vollständig zu Kohlenstoff, der auf dem Glas ausgeschieden ist, und zu Kohlensäure, die durch die Kalilauge absorbirt ist, umgewandelt. Es sind fünf- bis sechsmal vierundzwanzig Stunden dafür nöthig, dafs die Umwandlung ein vollständige sei **).

*) Der Rückstand ist reines, durch Kupferchlorür vollständig absorbirbares Kohlenoxydgas.

**) Ich wende nur sehr kurze Funken an und vermeide, den Strom so stark sein zu lassen, dafs die Platinspitzen oder Drähte erglühen. In gewissen Fällen würde der Character der Einwirkung des Funkens dadurch ein ganz anderer werden.

*4) Kohlensäure.* — Die von mir über das Zerfallen der Kohlensäure ausgeführten Versuche liefsen mich vermuthen, dafs die Zerfallungs-Tension dieses Gases bei Temperaturen von ungefähr 1200° eine schon recht starke sein müsse. Und in der That bewirkt der electrische Funken die Zersetzung der Kohlensäure *) in der Art, dafs das Volum des Gases nach dreimal vierundzwanzig Stunden um 1 Siebentel des ursprünglichen Volums zugenommen hat; und da die Volumzunahme der Hälfte des Volums der zersetzten Kohlensäure entspricht, so beträgt die letztere 28 pC. von dem ursprünglich angewendeten Gasvolum. Die Analyse des rückständigen Gases ergab folgende Resultate :

| | | Verhältn. d. Volume |
|---|---|---|
| Sauerstoff | 12,2 | 1 |
| Kohlenoxyd | 24,0 | 2 |
| Kohlensäure | 63,8 | 5 |
| | 100,0. | |

Diese Zahlen bestätigen ganz, was ich vermuthete.

Die Kohlensäure läfst sich vollständig in der Art zersetzen, dafs man auf das Quecksilber in dem Eudiometer eine Phosphorkugel bringt. Man erhält so nach einigen Tagen an der Stelle der Kohlensäure ein dem des angewendeten Gases gleiches Volum Kohlenoxyd. Zur Vervollständigung der Zersetzung mufs man von Zeit zu Zeit die Wirkung des Phosphors durch Schmelzen desselben mittelst einiger Kohlen anregen. Es kommt dann vor, dafs eine lebhafte Verbrennung des Phosphors in der Glasröhre unter Bildung von flockiger Phosphorsäure vor sich geht. Schon nach vierundzwanzig Stunden ist die Kohlensäure fast vollständig zersetzt, wie diefs die folgende Analyse nachweist :

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 141. *D. R.*

| | |
|---|---|
| Rückständige Kohlensäure | 36 |
| Reines Kohlenoxyd | 290 |
| Angewendete Kohlensäure | 326. |

5) *Ammoniak.* — Unterwirft man Ammoniakgas der Einwirkung des electrischen Funkens während einiger Stunden, bis das Volum sich genau verdoppelt zu haben scheint, so beoachtet man bei dem Einbringen einiger Tropfen Wasser in das Eudiometer keine merkliche Absorption, und es hat den Anschein, als ob die Zersetzung eine ganz vollständige sei. Aber wenn man an der Stelle des Wassers einige Blasen Chlorwasserstoffgas eintreten läfst, trübt ein sehr schwacher Rauch deutlich das Gemische von Stickgas und Wasserstoffgas, zu welchem sich das Ammoniakgas umgewandelt hat. Die Zersetzung war also keine ganz vollständige. Hieraus ergiebt sich eine Erklärung für den folgenden Versuch. Nachdem 1 Vol. Ammoniakgas so vollständig wie möglich durch den electrischen Funken zu 2 Vol. eines Gemisches von Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt worden ist, bringt man 1 Vol. Chlorwasserstoffgas in das Eudiometer und läfst den Funken von Neuem 8 bis 10 Stunden lang durchschlagen. Nach Verlauf dieser Zeit ist der obere Theil des Apparates mit einer Schichte Salmiak bekleidet und das Quecksilber bis an die Platindrähte gestiegen.

Um den Versuch in genauerer Weise anzustellen, ist es besser, in das Gemische von Wasserstoffgas und Stickgas etwas weniger als das halbe Volum von demselben an Chlorwasserstoffgas einzuführen, den Funken hindurchschlagen zu lassen bis das Quecksilber nicht mehr höher steigt, und das noch rückständige Gas zu analysiren. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten :

| | | | | Verhältnifs |
|---|---|---|---|---|
| Ammoniakgas . . . . . | 53 | | 53 | 1 |
| Stickstoff u. Wasserstoff nach Einw. d. Funkens | 106 | | 106 | 2 |
| Zugefügter Chlorwasserstoff . . . | 47 | 47 | 52,5 | |
| Rückstand (Stickstoff u. Wasserstoff) . . | 11 | × ½ 5,5 | | 1 |

Läfst man durch den Apparat mit dem heifsen und dem kalten Rohr ein gut gereinigtes Gemische von Stickgas und Wasserstoffgas gehen, wie es durch Zersetzung des Ammoniaks mittelst glühenden Kupfers erhalten wird, welchem Gemische Chlorwasserstoffgas nahezu im Verhältnifs der Aequivalentgewichte zugesetzt ist, so erhält man auf dem kalten Rohre sehr kleine Mengen Salmiak abgesetzt. Damit der Versuch streng beweisend sei, ist es nöthig, die Gase vor und nach ihrer Mischung durch lange, kalt gehaltene und mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltende Röhren streichen zu lassen; um die Anwesenheit von Ammoniak in dem sehr complicirt zusammengesetzten Absatz *), der sich auf dem kalten Rohr abgeschieden hat, nachzuweisen, mufs man die Oberfläche desselben mit concentrirter Kalilösung befeuchten. Man erkennt dann leicht das Ammoniak an dem dabei auftretenden Geruch und den an einem mit Salzsäure benetzten Glasstab sich zeigenden weifsen Nebeln.

So zeigt sich fortwährend diese merkwürdige Analogie zwischen den Wirkungen, welche auf zusammengesetzte Körper oder auf Gasgemische einerseits der electrische Funken und andererseits der Apparat mit dem heifsen und dem kalten Rohr ausübt, in welchen beiden Fällen die Körper dem Einflufs eines raschen Erkaltens nach vorgängigem Erhitzen auf die höchste Temperatur unterliegen.

*) Dieser Absatz, dessen Elemente theilweise aus dem Feldspath des Porcellans herstammen (vgl. die Anmerkung zu S. 99), ist ein Hindernifs für die vollständigere Darlegung des Vorgangs; er hebt sehr rasch die Leitfähigkeit der kalt gehaltenen Wandung auf, woraus sich erklärt, wefshalb der Salmiak sich direct und ausschliefslich auf der metallischen Oberfläche absetzt.

# Beobachtungen über die Vertretbarkeit von Chlor, Jod und Wasserstoff in der Chlor- und Jodbenzoësäure;

von *D. Cunze* und *H. Hübner.*

Wir theilen diese Versuche jetzt schon mit, da der eine von uns an ihrer Vollendung verhindert ist, und weil sie uns auch unvollendet dadurch bemerkenswerth erscheinen, dafs sie deutlich zeigen, wie sehr das Verhalten des Jods und Chlors in dieser aromatischen Säure vom Verhalten dieser Grundstoffe z. B. in der Essigsäure abweicht *).

*) Dieſs Verhalten erklärt sich vielleicht aus der *unvollständigen Sättigung* des verdichteten Kohlenstoffs der aromatischen Verbindungen; diese unvollständige Sättigung wird besonders durch Mitscherlich's $C_6H_6Cl_6$, aber auch durch Herrmann's Benzoleïnsäure und Otto's Hydrobenzursäure u. s. w. höchst wahrscheinlich gemacht. Sie erklärt vielleicht auch die von Fittig und Tollens beobachtete Erscheinung, dafs 2 Methyl in eine aromatische Verbindung für 2 H oder 2 Cl eingeführt, beide fester gehalten werden als $CH_3$ verbunden mit $CH_2$ als Aethyl für 1 Cl eingeführt. Man darf vielleicht annehmen, dafs der neu hinzutretende Kohlenstoff in den zwei Fällen verschieden viele Aequivalenzen des durch den Austritt von Cl verbindungsfähigen und aufserdem ungesättigten Kohlenstoffs des aromatischen Kerns bindet, dem gegenüber sich $CH_3$ wie $\overset{''}{C}H_2 + H$ und $C_2H_5$ wie $(\overset{''}{C}H . CH_3) + H$ oder $(\overset{''}{C}H . \overset{'}{C}H_2) + H_2$ (in welchem Fall der eine C des Aethyls immer noch stärker als der andere gebunden wird) verhalten kann. Man ist dann wenigstens für diese Fälle noch nicht unbedingt genöthigt, die Aequivalenz- oder Affinitätseinheiten in den fester untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen, durch diese festere Verknüpfung für *stärker anziehend* (und verschieden nach der Lage ihres Angriffpunkts) als in den gelösteren Ketten zu halten, wie dieſs Kekulé vielleicht mit Recht schon jetzt in seiner neuesten tiefgreifenden Entwickelung seiner Ansichten anzunehmen scheint. (*Hübner.*)

Auffällig bleibt nur, dafs das Chlor im Bittermandelöl nicht schwer wie in der Benzoësäure, sondern sehr leicht H ersetzt; diese Eigenschaft erklärt sich vielleicht durch folgende Gleichung :

$$\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O} \cdot \text{Cl}_2 = \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} + \text{HCl},$$

für die der Umstand spricht, dafs Bittermandelöl mit Brom eine an der Luft gleich zerfliefsende Krystallmasse bildet.

Wenn sich schon der Einführung des Chlors in die Benzoësäure gröfsere Schwierigkeiten als bei den Fettsäuren entgegenstellen, so ist es natürlich noch schwerer, in ihr J oder CN oder $\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{}}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{}}$ u. s. w. einzuführen. Zur Erreichung dieses Ziels bieten sich zunächst zwei Wege : entweder mufs man Chlor- oder Jod-Benzoësäure mit AgCN oder KCN oder $\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\underset{\text{Na}}{}}$ behandeln, oder nach Griefs 2 N durch HCN oder HCl u. s. w. zu vertauschen suchen. Mit welchem Erfolg diese Mittel anwendbar sind, soll die nachfolgende Abhandlung zeigen.

Als Ausgangspunkt diente Diazobenzoëamidobenzoësäure (abgekürzt Diazosäure); wir suchten zunächst eine Cyanbenzoësäure auf dem von Griefs zur Darstellung von Cl-, Br- und J-Benzoësäure mit Erfolg eingeschlagenen Weg, durch Kochen der Diazosäure mit Blausäure, darzustellen. Diese zwei Säuren wirken in ziemlich wasserfreiem Zustand bei 100 bis 120 aufeinander und bilden eine braune Lösung, aus der sich Warzen von Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 170°) absetzen, welche mit salpetriger Säure wieder Diazosäure geben, sich aber nicht mit CNH verbinden. Aufser dieser Säure entstanden noch braune Harze.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Zersetzung starker FlH bei 100° in einem Platintiegel auf Diazosäure untersucht; diese Säuren bilden unter Entweichung von N, wie

Griefs schon beobachtet hat, glänzende Tafeln von Fluorammonium (50,6 pC. H, berechnet 51,3 pC.) und kleine sehr lösliche Warzen wahrscheinlich von fluorwasserstoffsaurer Amidobenzoësäure :

0,2015 Grm. derselben gaben 0,0519 CaFl und 12,5 pC. Fl.
0,3024 Grm. derselben gaben 0,0750 CaFl und 12,0 pC. Fl.
Der berechnete Fluorgehalt ist 12,1 pC.

die bis jetzt in zu geringer Menge erhalten wurden, um sie zu untersuchen.

Ferner wurde trockenes Brom mit Aether verdünnt und Diazosäure zusammengebracht; man erhielt nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° nicht Di-, sondern nur Mono-Brombenzoësäure :

0,2301 Grm. derselben gaben 0,349 $\dot{C}O_2$ und 0,0624 $H_2O$, und 0,1172 Grm. derselben gaben 0,1086 Br, daher :

gefunden : 41,3 pC. C, 2,9 pC. H und 39,6 pC. Br.
berechnet : 41,7 pC. C, 2,5 pC. H und 39,6 pC. Br.

Ebenso gab Diazosäure mit 2 Aeq. J nicht Dijodbenzoësäure oder mit einer ätherischen Lösung von JCN bei 100° nicht Cyanjodbenzoësäure oder mit $C_2H_5J$ Aethyljodbenzoësäure, sondern stets erhielt man Jodbenzoësäure, die neben N und Harzen in gelben Warzen auftritt. Die hier entstehende Jodbenzoësäure ist der aus Diazosäure und JH dargestellten gleich, wie folgende Vergleichung zeigt, für die wir die noch fast ganz unbekannte Jodbenzoësäure (mit HJ dargestellt) und ihre Salze genauer untersucht haben und besonders mit der reichlich aus JCN und Diazosäure gebildeten Jodbenzoësäure verglichen haben.

Diese Säure durch Papier verflüchtigt oder mit geringerem Verlust mit Wasserdampf abgetrieben schmolz bei 187° (die mit HJ dargestellte bei 186 bis 187°) :

0,4791 Grm. mit CNJ dargestellte Jodbenzoësäure gaben 0,5968 Grm. C oder 33,9 pC. C, und 0,0975 Grm. oder 2,2 pC. H.

0,1199 Grm. gaben 0,1113 Grm. J oder 51;6 pC. J*).

0,2640 Grm. der mit J dargestellten Säure gaben 0,325 Grm. oder 33,7 pC. C, und 0,0522 Grm. oder 2,2 pC. H; verlangt wird 33,8 pC. C, 2,0 pC. H und 51,2 pC. J.

**Barytsalz (mit JH dargestellt): feine, in $H_2O$ und Alkohol lösliche Nadeln:**

0,1797 Grm. lufttrockenes Salz verliert bei 130° 0,0191 Grm. oder 10,7 pC. $H_2O$.

0,3462 Grm. lufttrockenes Salz verliert bei 130° 0,0372 Grm. oder 10,7 pC. $H_2O$, und 0,3462 Grm. gaben 0,111 Grm. $Ba_2SO_4$, d. h. 18,8 pC. Ba.

**Barytsalz (mit JCN dargestellt): dieselben Nadeln:**

0,4977 Grm. lufttrockenes Salz gab gegen 130° 0,0517 Grm. oder 10,3 pC. $H_2O$ und 0,1612 Grm. $Ba_2SO_4$, d. h. 19,0 pC. Ba.

0,1731 Grm. lufttrockenes Salz gab gegen 130° 0,0183 Grm. oder 10,5 pC. $H_2O$.

$C_7H_4JBaO_2 + 2\,H_2O$ verlangt 10,3 pC. $H_2O$ und 19,4 pC. Ba.

**Kalksalz (mit HJ dargestellt) bildet aus verdünnter Lösung erhalten harte Warzen, aus starken Lösungen glänzende Schuppen.**

Vom lufttrockenen schuppigen Salz gaben 0,2516 Grm. bei 150° 0,0164 Grm. oder 6,5 pC. $H_2O$ und 0,0632 Grm. $Ca_2SO_4$, d. h. 7,3 pC. Ca.

**Kalksalz (mit CNJ dargestellt):**

a) Vom warzigen Salz zeigten 0,1745 Grm. noch bei 170° keinen Gewichtsverlust und gaben 0,0440 Grm. oder 7,3 pC. Ca.

b) Vom schuppigen Salz gaben 0,3604 Grm. gegen 130° 0,0227 Grm. oder 6,2 pC. $H_2O$.

0,3902 Grm. gaben 0,1000 Grm. $Ca_2SO_4$ oder 7,4 pC. Ca.

$C_7H_4JCaO_2$ verlangt 7,5 pC. Ca und $C_7H_4JCaO_2 + H_2O$ verlangt 7,0 pC. Ca und 6,5 pC. $H_2O$.

**Magnesiasalz (mit HJ dargestellt): kleine, runde leichtlösliche Warzen:**

---

*) Die Jodbestimmungen wurden nach dem von Kekulé angegebenen Verfahren mit NaHg ausgeführt, welches, besonders wenn man zuletzt erwärmt und vor dem Ansäuern $AgNO_3$ zusetzt *leichter* genaue Bestimmungen giebt als das Glühen mit Aetzkalk.

0,2004 Grm. derselben gaben gegen 140° 0,0261 Grm. oder 13 pC. $H_2O$ und 0,0390 Grm. $Mg_2SO_4$ oder 3,9 pC. Mg.

Magnesiasalz (mit CNJ dargestellt) sah eben so aus wie das vorhergehende :

0,2348 Grm. gaben gegen 140° 0,0302 Grm. oder 12,8 pC. $H_2O$ und 0,0482 Grm. $Mg_2SO_4$ oder 4,0 pC. Mg.

$C_7H_4JMgO_2 + 2H_2O$ verlangt 4,2 pC. Mg und 12,2 pC. $H_2O$.

Natronsalz (mit JCN dargestellt) bildet vierseitige Tafeln :

0,1858 Grm. gaben gegen 140° 0,0117 Grm. oder 6,2 pC. $H_2O$ und 0,0472 Grm. $Na_2SO_4$ oder 8,10 pC.

$C_7H_4JNaO_2 + H_2O$ verlangt 8,0 pC. Na und 6,2 pC. $H_2O$.

Der Aether der Jodbenzoësäure (mit CNJ dargestellt) ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht; beim Stehen mit $NH_3$ schied er kein Jodbenzamid ab.

0,1419 Grm. desselben gaben 0,0699 Grm. AgJ oder 46,3 pC. J, und $C_7H_4J(C_2H_5)O_2$ verlangt 46,0 pC J.

Mehrere Tage auf ungefähr 180° erhitzt gab Jodbenzoësäure mit natriumfreiem Natriumalkoholat (während Chlorbenzoësäure ganz unverändert blieb) wieder Benzoësäure, die bei 120 bis 125° schmolz :

0,2158 Grm. derselben gaben 0,5442 Grm. $CO_2$ oder 68,7 pC. und 0,1047 Grm. $H_2O$ oder 5,3 pC.; und 0,2340 Grm. warziges Barytsalz 0,0302 Grm. $H_2O$ oder 12,9 pC. und 0,1240 Grm. $Ba_2SO_4$ oder 31,1 pC. Ba.

Benzoësäure verlangt 68,8 pC. C und 4,9 pC. H, und $C_7H_5BaO_2 + 1^1/_2 H_2O$ : 12,4 pC. O und 31,6 pC. Ba.

Wie hier Benzoësäure entstehen kann, ist schwer einzusehen; vielleicht ist erst Oxyäthylbenzoësäure gebildet worden und diese durch nebenbei freigewordene HJ in Benzoësäure und $C_2H_5J$ zerlegt worden. Beim Erhitzen der Jodbenzoësäure mit $NaC_2H_5O_2$ konnten höchstens Spuren einer Zersetzung beobachtet werden. Mit $NH_3$ erhitzt bildet sie Warzen von bei 167° schmelzender Amidobenzoësäure, die mit salpetriger Säure Diazosäure gab. Jodbenzoësäure tagelange mit Jodäthyl auf 120° erhitzt wirkt nicht ein; eben so

wenig Jodbenzoësäure, in Aether gelöst auf AgCN bei 170°. In Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 gelöst und etwas erwärmt giebt sie lange rhombische Krystalle von *Nitrojodbenzoësäure*, die bei 220° schmilzt.

0,2560 Grm. derselben gaben 0,2070 Grm. oder 43,7 pC. J; $C_7H_4J(NO_2)O_2$ verlangt 43,4 pC. J;

ihr Barytsalz bildet Warzen:

0,4302 Grm. desselben verloren bei ungefähr 140° 0,0498 Grm. oder 11,5 pC. $H_2O$ und gaben 0,1260 Grm. oder 17,2 pC. Ba.

$C_7H_3J(NO_2)BaO_2 + 2^1/_2\ H_2O$ verlangt 11,0 pC. $H_2O$ und 16,8 pC. Ba.

Mit Schwefelammonium erhält man aus dieser Nitrojodbenzoësäure Amidobenzoësäure in runden gelben Warzen:

0,1487 Grm. derselben gaben 0,1332 Grm. oder 48,8 pC. J; $C_7H_4J(NH_2)O_2$ verlangt 48,42 pC. J.

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Diazosäure in trockenem Chloroform scheint auch keine Dichlorbenzoësäure zu entstehen.

Wir schliefsen hieran einige Beobachtungen über Chlorbenzoësäure:

Reines Cyankalium und Chlorbenzoësäureäther, mit oder ohne Verdünnung mit Alkohol, wirken so schwer aufeinander, dafs keine entschiedene Zersetzung beobachtet werden konnte.

Sehr auffällig ist, dafs die Chlorbenzoësäure wie bekannt sich so sehr leicht, wohl leichter als die Benzoësäure, nitriren läfst. Eine Verbindung eines vieläquivalentigen Grundstoffs vorherrschend mit positiven Stoffen scheint durch den Eintritt eines negativen Bestandtheils für die Aufnahme negativer Bestandtheile geneigter zu werden und umgekehrt; es könnten solche Beobachtungen zur Annahme polarisirter Atome führen.

Die Nitrochlorbenzoësäure mit Schwefelammonium behandelt und dann mit HCl gefällt giebt Chloramidobenzoësäure (Sn und HCl geben Amidobenzoësäure); diese bildet kleine hellgelbe Warzen, die ziemlich schwer in $H_2O$, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Sie ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig und bildet Nadelbüschel, die bei 145 bis 148° unter Bräunung schmelzen. Sie ist eine stärkere Säure als die Amidobenzoësäure, wie zu erwarten war, und fällt die aus saurer Lösung mit $H_2S$ fällbaren Metalle und ebenfalls Eisenoxydulsalze braun, Uransalze weifs.

0,2691 Grm. von ihr gaben 0,4842 $CO_2$ und 0,0806 $H_2O$; und 0,3864 Grm. gaben 30,5 CC. bei 15° und 751$^{mm}$ Quecksilberdruck; und 0,1936 Grm. gaben 0,1605 Grm. AgCl, d. h.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 48,9 | 49,0 |
| $H_6$ | 6 | 3,4 | 3,5 |
| Cl | 35,5 | 20,7 | 20,5 |
| N | 14 | 8,1 | 8,9 |
| $O_2$ | 32 | 18,7 | — |
| | 171,5. | | |

Durch Kochen der Chloramidobenzoësäure mit den entsprechenden kohlensauren Salzen erhält man:

1) Ihr Barytsalz in runden Warzen als schwerlöslichstes und best krystallisirtes Salz unter ihren Erd- und Alkalisalzen.

0,2550 Grm. desselben gaben bei 120° 0,0224 Grm. $H_2O$ oder 8,7 pC. und 0,1144 Grm. $BaSO_4$.

0,3025 Grm. desselben gaben 0,0255 Grm. $H_2O$ oder 8,7 pC.

0,2651 Grm. desselben gaben 0,1425 Grm. AgCl, also 13,3 pC. Cl, 26,4 pC. Ba und 8,7 pC. $H_2O$; $4[C_7H_5Cl(NH_2)OBaO] + 2^1/_2 H_2O$ verlangt 13,5 pC. Cl, 26,1 pC. Ba und 8,5 pC. $H_2O$.

Ferner gaben 0,2770 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes 0,3592 Grm. $CO_2$ und 0,0624 Grm. $H_2O$, d. h. 35,3 pC. C und 2,4 pC. H; verlangt wird für $C_7H_5ClBaNO_2$ 35,1 pC. C und 2,4 pC. H.

2) Ihr Kalksalz aus wässeriger Lösung mit Alkohol als Krystallpulver gefällt, zeigte folgende Zusammensetzung:

0,3128 Grm. gaben 0,0396 Grm. $H_2O$ und 0,1022 Grm. $CaSO_4$, oder 12,6 pC. $H_2O$ und 9,5 pC. Ca; $2[C_7H_5Cl(NH_2)CaO_2] + 1^1/_2 H_2O$ verlangt 12,4 pC. $H_2O$ und 9,2 pC. Ca.

3) Das Magnesia- und 4) Natronsalz krystallisiren in kleinen Warzen. 5) Ebenso das Kalisalz:

Von diesem gaben 0,2022 Grm. 0,0270 Grm. $H_2O$ und 0,0734 Grm. $K_2SO_4$, oder 14,8 pC. $H_2O$ und 16,2 pC. K; $C_7H_3Cl(NH_2)KO_2 + 2H_2O$ verlangt 14,7 pC. $H_2O$ und 15,9 pC. K.

6) Das Bleisalz, durch Fällen von Bleizucker als krystallinischer Niederschlag erhalten, ist leicht in Essigsäure, schwer in Wasser löslich :

Von ihm gaben 0,3648 Grm. 0,1505 Grm. $Pb_2O$ oder 38,3 pC. Pb; $C_7H_3Cl(NH_2)PbO_2$ verlangt 37,9 pC. Pb.

7) Das Silbersalz, aus salpetersaurem Silber gefällt :

Es enthielt auf 0,3375 Grm. 0,1320 Grm. oder 39,1 pC. Silber nach dem Glühen; $C_7H_3Cl(NH_2)AgO_2$ verlangt 38,9 pC.

8) Das Kupfersalz, aus Kupfervitriol gefällt, bildete einen sehr schön grünen Niederschlag :

0,2940 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0575 Grm. $Cu_2O$ oder 15,6 pC. Cu; $C_7H_3Cl(NH_2)CuO_2$ verlangt 15,8 pC.

Wird Nitrochlorbenzoësäure in Alkohol gelöst und HCl eingeleitet und dann mit $H_2O$ gefällt und gewaschen, so erhält man ein langsam krystallisirendes, nach Erdbeeren riechendes Oel. Die Krystalle schmelzen bei 282° und zersetzen sich theilweise bei der Destillation.

0,2705 Grm. derselben gaben 0,4649 Grm. $CO_2$ oder 46,9 pC. C und 0,0948 Grm. oder 3,8 pC. $H_2O$; $C_9H_8ClNO_4$ verlangt 47 pC. C und 3,4 pC. H.

Dieser Aether mit Schwefelammonium behandelt giebt eine nach langer Zeit halbfestwerdende Verbindung, die mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung einen blafsgelben krystallinischen Niederschlag, vielleicht von Diazoamidochlorbenzoësäureäther giebt.

*Sulfoamidochlorbenzoësaurer Baryt* entsteht, wenn Chloramidobenzoësäure mit starker Schwefelsäure erhitzt, dann das Gemisch verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gekocht wird. Er krystallisirt in Warzen :

0,2530 Grm. mit starker $NO_5H$ gekocht gaben 0,1539 Grm. $Ba_2SO_4$ oder 35,7 pC. Ba; $C_7H_3Cl(NH_2)Ba_2SO_5$ verlangt 35,4 pC. Ba.

*Diazochloramidobenzoë - Amidochlorbenzoësäure* entsteht, wenn in wenig Alkohol gelöste Amidochlorbenzoësäure salpetrige Säure eingeleitet wird, als feinkrystallinisches rothgelbes Pulver.

0,3800 Grm. desselben gaben 40 CC. N bei 19° und 774 MM. Quecksilberdruck, d. h. 0,0446 Grm. N oder 12,5 pC. N; 0,1966 Grm. gaben 0,1550 Grm. AgCl oder 19⅛ pC. Cl.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_9O_4$ | 241 | 68 | — |
| $N_2$ | 42 | 11,8 | 12,5 |
| $Cl_2$ | 71 | 20 | 19,8 |
| | 354. | | |

## Ueber eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether;

von *H. Gal* *).

Die Zersetzung, welche die Aether bei gleichzeitiger Einwirkung der Wärme und der Alkalien erleiden, unter Bildung des entsprechenden Alkohols und der entsprechenden Säure, ist unbestreitbar eine der allgemeinsten und bemerkenswerthesten Eigenschaften dieser Verbindungen. Ich habe mich gefragt, ob eine ähnliche Spaltung nicht auch statthaben könne bei der Einwirkung anderer Agentien; die folgenden Betrachtungen haben mich dazu geführt, Bromwasserstoffsäure anzuwenden.

Läfst man die Chlorverbindung eines Säureradicals auf einen Alkohol einwirken, so bildet sich der dieser Säure

*) Compt. rend. LIX, 1049.

entsprechende Aether, während sich zugleich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Die folgende Gleichung giebt für diese Reaction den Ausdruck :

$$ACl + \begin{matrix}B\\H\end{matrix}\Big|O_2 = \begin{matrix}B\\A\end{matrix}\Big|O_2 + HCl,$$

wo A ein Säureradical, B ein Alkoholradical bezeichnet. Das ist die durch ihre Allgemeinheit bemerkenswertheste Art der Aetherbildung. Die Brom- und die Jodverbindungen derselben Radicale verhalten sich den Alkoholen gegenüber in ähnlicher Weise und lassen Brom- oder Jodwasserstoffsäure und einen zusammengesetzten Aether entstehen. Ich habe daran gedacht, die umgekehrte Reaction vor sich gehen zu lassen und zu sehen, ob durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure z. B. auf einen Aether nicht die Spaltung desselben in hinreichend glatter Weise bewirkt werden könne. Dieselbe könnte nur gemäfs der Gleichung :

$$\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\Big|O_2 + HBr = \begin{matrix}B\\Br\end{matrix} + \begin{matrix}A\\H\end{matrix}\Big|O_2$$

und nicht gemäfs der Gleichung :

$$\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\Big|O_2 + \begin{matrix}H\\Br\end{matrix} = \begin{matrix}B\\H\end{matrix}\Big|O_2 + \begin{matrix}A\\Br\end{matrix}$$

vor sich gehen, weil die Bromverbindung des Säureradicals, wenn sie entstände, auf den gleichzeitig entstandenen Alkohol einwirken würde. Die Versuche, welche ich mit den wasserfreien Säuren ausgeführt habe, und die Untersuchungen von Crafts über die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf essigsaures Aethyl liefsen mich ein meinen Erwartungen entsprechendes Resultat hoffen.

Ich habe die Anwendung der Bromwasserstoffsäure der der Chlor- oder Jodwasserstoffsäure vorgezogen, aus denselben Gründen, welche der ersteren Säure gewöhnlich den Vorzug geben lassen; sie ist beständiger als die Jodwasserstoffsäure, und weniger beständig als die Chlorwasserstoffsäure.

Die dem Versuche unterworfenen Aetherarten waren alle von dem Holzgeist oder dem gewöhnlichen Alkohol sich ableitende.

*Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Aetherarten, welche durch die Säuren der Reihe* $C_{2m}H_{2m}O_4$ *gebildet werden.* — Bringt man in, am einen Ende geschlossene Röhren ameisensaures Methyl, schmilzt nach dem Sättigen dieser Flüssigkeit mit vollkommen trockener Bromwasserstoffsäure die Röhren zu und erwärmt sie während einiger Stunden im Wasserbad, so bemerkt man dann nach dem Oeffnen der Röhren bei schwachem Erwärmen des Inhalts derselben die Entwickelung eines brennbaren, ätherartig riechendes Dampfes, welcher sich leicht verdichten und als Brommethyl erkennen läfst. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bleibt in der Röhre eine saure Flüssigkeit, die bei 100° siedet und in Wasser und in Kali vollständig löslich ist; sie ist Ameisensäure.

Das essigsaure, das buttersaure und das önanthylsaure Methyl zeigen ein ganz analoges Verhalten; es bildet sich Brommethyl, welches sich entwickelt, und in der Röhre bleiben Essigsäure, Buttersäure oder Oenanthylsäure.

Wendet man an der Stelle der Methyläther die Aethyläther an, so bildet sich Bromäthyl, welches man leicht von der Ameisensäure, Buttersäure oder Oenanthylsäure scheiden kann.

*Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Aetherarten, welche durch die Säuren der Reihe* $C_{2m}H_{2m-8}O_4$ *gebildet werden.* — Ich habe Bromwasserstoffsäure nur auf benzoësaures Aethyl und benzoësaures Methyl einwirken lassen; sättigt man diese Aetherarten hinlänglich oft mit Bromwasserstoffsäure, so werden sie zuletzt vollständig zu Bromäthyl oder Brommethyl und Benzoësäure gespalten. Nach jedesmaligem Sättigen erwärmt man die die Aether-

arten enthaltenden Röhren im Wasserbad. Dieses Verfahren habe ich bei allen meinen Versuchen befolgt. Das benzoësaure Aethyl braucht man in dieser Weise nur 2- oder 3-mal zu behandeln, und der Inhalt der Röhren wird schon zu einer Krystallmasse, zwischen welcher sich das entstandene Bromäthyl befindet.

*Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Aetherarten, welche durch die Säuren der Reihe* $C_{2m}H_{2m-2}O_8$ *gebildet werden.* — Ich habe von solchen Aetherarten die Aethyl- und die Methyläther der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Korksäure dem Versuch unterworfen. Sie spalten sich glatt zu Säure und der Bromverbindung des Alkoholradicals, was um so merkwürdiger ist, da die Aether der Bernsteinsäure und der Korksäure bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung jener Säuren entstehen. Dieselbe Bemerkung kann bezüglich der Benzoësäure-Aether gemacht werden.

*Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Aetherarten, welche durch die Säuren der Reihe* $C_{2m}H_{2m}O_6$ *gebildet werden.* — Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das kohlensaure Aethyl bot ein neues Interesse, da die Verbindung $C_2H_2O_6$, welche sich hierbei bilden müfste, nicht im freien Zustande bekannt ist. Das kohlensaure Aethyl wird durch Bromwasserstoffsäure zu Bromäthyl, Wasser und Kohlensäure gespalten. Die Verbindung $C_2H_2O_6$ zersetzt sich im Entstehen zu Wasser und Kohlensäure.

Ich habe auch noch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf salpetersaures Aethyl untersucht. Nach meinen Beobachtungen bildet sich hierbei Bromäthyl neben einer grofsen Menge salpetriger Dämpfe, von der Zersetzung der freigewordenen Salpetersäure herrührend.

Bei dem Auflösen der Bromwasserstoffsäure in einer Aetherart wird eine bemerkliche Menge Wärme frei; aber

im Allgemeinen mufs man zur Einleitung der Reaction das Gemische eine Zeit lang auf 100° erhitzen.

Wie man sieht, spalten sich die Aether, deren Verhalten zu Bromwasserstoffsäure ich untersuchte, alle ganz glatt zu Säure und der Bromverbindung des Alkoholradicals. Es sind diefs die nämlichen Aether, welche bei der Einwirkung von Kali sich immer in derselben Weise zersetzen. Es bleibt mir noch die Untersuchung der Einwirkung übrig, welche dieselbe Wasserstoffsäure auf solche Aether, wie die der Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure ausübt, welche bei Behandlung mit Kali sich in abnormer Weise verhalten. Ich habe hierauf bezügliche Versuche begonnen, und ich hoffe die Resultate bald mittheilen zu können.

Diese Untersuchungen sind in Cahours' Laboratorium in der polytechnischen Schule zu Paris ausgeführt worden.

---

# Neue Synthesen der Ameisensäure;

von Dr. med. ***Richard L. Maly***,
Privatdocent an der Universität Graz.

(Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien.)

Ich habe Versuche gemacht, durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Wasserstoff Ameisensäure zu erzeugen:

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} = \mathrm{CH_2O_2}.$$

Zunächst in der Idee, dafs es hinreichen könnte, wenn beide genannten Gase in statu nascenti aufeinander wirken, entwickelte ich aus einem Kolben mittelst reinem Zink und Marmor Kohlensäure und Wasserstoff, bekam aber weder hier, noch nachdem das Zink mit Natriumamalgam vertauscht war, eine Spur Ameisensäure.

Nun sann ich nach einem Verfahren, beide Gase aus einer alkalischen Flüssigkeit zu entbinden, oder vielmehr, da Kohlensäure aus einer kalischen Flüssigkeit nicht auftreten wird, letztere neben nascirendem Wasserstoff im Momente der Uebertragung zu haben.

1) Auf eine wässerige Lösung von kohlensaurem Ammon wirkt Natriumamalgam (neben der Wasserzersetzung) bekanntlich unter Bildung von Ammoniumamalgam, das sich aber bald zersetzt unter *Freiwerden von Wasserstoff*, während zugleich die Kohlensäure in statu der Uebertragung von Ammon auf das gebildete Natron sich befindet.

In eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon wurde allmälig verdünntes (flüssiges) Natriumamalgam eingetragen; nachdem alles Ammoniumamalgam sich rückgebildet hatte, wurde die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, destillirt, das saure Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft, worauf die resultirende Salzmasse in wenig Wasser gelöst salpetersaures Silberoxyd und Sublimat beim Kochen reducirte, mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxydgas entwickelte u. s. w. Das Destillat einer neuen Darstellung wurde mit kohlensaurem Blei heifs neutralisirt; das Filtrat zeigte beim Abdampfen eine schöne Krystallisation von feinen seideglänzenden Nadeln, die in allen Eigenschaften mit dem ameisensauren Blei übereinstimmten :

0,4465 Grm. dieses Bleisalzes gaben 0,454 Grm. schwefelsaures Blei = 0,31015 Grm. Blei.

In 100 Theilen :

| gefunden | für ameisensaures Blei berechnet |
|---|---|
| 69,50 pC. | 69,70 pC. |

Die Bildung der Ameisensäure läfst sich demnach (der Einfachheit halber das kohlensaure Ammon als neutrales Salz geschrieben) durch folgende Gleichung ausdrücken :

$(NH_4)_2O, CO_2 + Na_2 = 2NH_3 + Na_2O + H_2 + CO_2 = 2NH_3 + NaHO + CHNaO_2$.

Diese Reaction ist vielleicht einer Verallgemeinerung fähig zur Bildung der Homologen der Ameisensäure : es wäre nämlich zu versuchen, ob, wenn man Natriumamalgam statt auf kohlensaures Ammon, auf kohlensaures Methyl- o. Aethylamin u. s. w. einwirken läfst, dann nicht Essigsäure, Propionsäure u. s. w. entstehen.

2) Trägt man in heifse Kalilauge ein Gemenge von Zinkpulver (granulirt) und kohlensaurem Zink, so addirt sich der nascirende Wasserstoff zu dem in Bildung begriffenen kohlensauren Kali, und man bekommt ebenfalls Ameisensäure :

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{KHO} = \text{CHKO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Das Destillat der mit Schwefelsäure übersättigten alkalischen Flüssigkeit gab alle Reactionen der Ameisensäure und mit kohlensaurem Blei neutralisirt die characteristischen Nadeln. Die Menge der Ameisensäure, die hier entsteht, ist aber sehr gering, wohl weil das Zinkpulver rasch untersinkt, das kohlensaure Zink länger suspendirt bleibt, also im Zersetzungsmomente häufig kein Contact stattfindet.

Wäre es möglich, ein Metall (das mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt) und ein kohlensaures Salz zusammenzuschmelzen, so würde dieses, gepulvert in heifse Kalilauge eingetragen, so reichlich Ameisensäure geben, wie der sub 1) beschriebene Fall.

Man sieht hieraus genau die Bedingungen zur Synthese der Ameisensäure : 1) Wasserstoff in statu nascenti; 2) Kohlensäure im Momente der Uebertragung; 3) Gegenwart einer kräftigen Basis.

In diesem Sinne interpretirt sich auch der erste Versuch dieser Art von Kolbe und Schmitt*), welche Kalium unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure gefüllten Glasglocke ausgebreitet liefsen.

Graz, im März 1865.

*) Diese Annalen CXIX, 251.

# Notiz über Hyperbromide der Diazosäuren; von *Peter Griefs.*

Vermischt man eine wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit einer Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, so entsteht ein schwerer öliger Niederschlag, der nach kurzer Zeit zu gelben Prismen erstarrt. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel: $C_7H_4N_2O_2$, HBr, $Br_2$. Kochender Alkohol zersetzt sie nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2,\ HBr,\ Br_2}_{\text{Hyperbromid}} = \underbrace{C_7H_5BrO_2}_{\text{Brombenzoësäure.}} + N_2 + Br_2$$

Dieselbe Umsetzung tritt ein, wenn man die Verbindung für sich erhitzt, in diesem Falle aber unter lebhafter Verpuffung.

Die so entstehende Brombenzoësäure ist identisch mit derjenigen, die durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure, oder von Bromwasserstoffsäure auf Diazo-Amidobenzoësäure, erhalten wird.

Isomere Hyperbromide mit ähnlichen Eigenschaften bilden sich, wenn man die erwähnte Bromlösung auf Salpetersäure-Diazodracylsäure *) und Salpetersäure-Diazosalylsäure †) einwirken läfst. Auch diese Verbindungen liefern beim Kochen mit Alkohol Säuren von der Zusammensetzung der Brombenzoësäure; jedoch sind diese Säuren sowohl unter sich, wie auch mit Brombenzoësäure, ebenfalls nur isomer. Wie sich aus ihren Schmelzpunkten ergiebt, stehen sie zu der letzteren in derselben Beziehung wie Chlordracylsäure und Chlorsalylsäure zu Chlorbenzoësäure.

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., siebenter Jahrg., S. 588, Anmerk.

†) Diese Annalen CXVII, 39.

# Ueber Distyrol, ein neues Polymere des Styrols;

vorläufige Notiz

von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

Als ich Zimmtsäure mit wässeriger Bromwasserstoffsäure von 1,35 spec. Gewicht im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden bei 150 bis 240° erhitzt hatte, war dieselbe der Hauptsache nach in Kohlensäureanhydrid und in ein dickes, in Wasser untersinkendes Oel von der Zusammensetzung $C_nH_n$ zerfallen *). Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht, und Schwefelsäure, aus 1 Theil Hydrat und 2 Theilen Wasser bestehend, lieferten dasselbe Resultat.

Beim vorsichtigen Zusammenbringen des Oeles mit Brom bildete sich unter Wärmeentwickelung ein krystallinisches Bromür von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Br_2$, woraus man wohl schliefsen darf, dafs das Oel selbst *Distyrol*, $C_{16}H_{16}$, gewesen ist.

Dieses geht bei längerem Erhitzen für sich auf 200° nicht in Metastyrol über. Aber gewöhnliches Styrol, das durch Destillation von flüssigem Storax mit Wasser erhalten war, hatte sich nach mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht auf 170° zum grofsen Theil in Distyrol verwandelt, während Metastyrol in dem erhaltenen Product nicht nachzuweisen war.

Diefs berechtigt wohl zu dem Schlusse, dafs die Zimmtsäure bei den angegebenen Bedingungen in Kohlensäureanhydrid und Styrol zerfällt, und dafs dieses dann weiter in Distyrol verwandelt wird.

*) Aus 16 Grm. Zimmtsäure waren 10,85 Grm. Oel erhalten worden, die Rechnung setzt 11,26 Grm. voraus.

Die Zimmtsäure wird, wenn man sie mit Wasser allein erhitzt, selbst bei 230° nicht bemerkbar zersetzt. Erhitzt man dieselbe im trockenen Zustand im zugeschmolzenen Rohr, so giebt sie (langsam bei 240°, rascher bei 270°) ebenfalls Kohlensäureanhydrid aus. Ob dabei auch Distyrol, oder ob Metastyrol (Tristyrol?) gebildet wird, werde ich später mittheilen.

## Notiz über das Vorkommen von Rubidium, Vanadin u. a. im Basalt;

von *Th. Engelbach.*

Die im letzten Hefte dieser Annalen*) enthaltene vorläufige Notiz des Herrn Dr. Laspeyres über den Cäsium- und Rubidiumgehalt eines plutonischen Silicatgesteins veranlafst mich, einige Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, die ich vor längerer Zeit begonnen habe und als Ganzes zu veröffentlichen gedachte. Es ist hierbei keineswegs meine Absicht, Prioritätsansprüche zu erheben, zu welchen eine formelle Berechtigung nicht vorliegt. — Ich habe, von demselben Gedanken wie Herr Laspeyres ausgehend**), ein mir leichter zugängliches Eruptivgestein, den oberhessischen Basalt, einer eingehenden Prüfung auf die in kleinen Mengen in demselben enthaltenen Bestandtheile unterworfen, und mache

*) Bd. CXXXIV, S. 349.

**) Aus einem gröfseren Quantum Asche, welche von auf Basaltboden gewachsenem Buchenholz herrührte, stellte Herr Lüttgens aus Holstein im Jahre 1862 im hiesigen Laboratorium Chlorrubidium dar.

von den mit Sicherheit im Basalt von Annerod (Giefsen) nachgewiesenen oder in Form reiner Verbindungen isolirten Metallen vorläufig folgende namhaft. — *Lithium* und *Rubidium*. Der Gehalt an Rubidium ist bedeutend höher, als der von Herrn Laspeyres für den Melaphyr angegebene; eine genaue Zahl kann ich jedoch, da das aus 350 Grm. des mit Flufssäure zersetzten Gesteins dargestellte Rubidiumplatinchlorid zwar fast, aber nicht völlig kaliumfrei erhalten wurde, nach blofser Schätzung nicht geben. — *Cäsium* habe ich bis jetzt nicht beobachtet. — *Kupfer* 0,014 pC. — *Kobalt*, *Blei* und *Zinn*, spurweise. — *Titan;* der Gehalt an Titansäure beträgt durchschnittlich über 1 pC. — *Chrom* und *Vanadin*; bei zwei in gröfserem Mafsstabe nach Wöhler's Methode ausgeführten Extractionen wurden im Mittel 0,026 pC. reines Chromoxyd und 0,012 pC. völlig reine und nach dem Schmelzen krystallinisch erstarrende Vanadinsäure erhalten. — Bezüglich des Chroms und Vanadins, von welchen das letztere meines Wissens in primitiven Gesteinen bis jetzt nicht aufgefunden war, hat es sich später gezeigt, dafs dieselben sich in diesem Basalt und einigen ähnlichen Gesteinen schon bei Anwendung von nur 2 Grm. Substanz — durch Schmelzen der feingepulverten Probe mit dem mehrfachen Gewicht kohlensauren Natrons und einer Spur Salpeter, Auslaugen mit Wasser, wiederholtes Eindampfen des bei Anwesenheit von Chrom deutlich hellgelb gefärbten Filtrates unter Zusatz von Salmiak zur Abscheidung der Kieselsäure, Verdampfen der kieselsäurefreien, mit Salzsäure übersättigten Lösung auf ein kleines Volum, unter Zusatz von wenig Schwefelwasserstoff, Uebersättigen mit Ammoniak und schliefsliches starkes Uebersättigen mit Schwefelwasserstoffgas — mit Sicherheit nachweisen lassen. Man erhält das Chromoxyd als Niederschlag (*a*), das Vanadin als Sulfovanadat in der Lösung (*b*), die bei einem auch nur sehr

geringen Gehalt intensiv kirschroth gefärbt ist. Ein characteristisches Absorptionsspectrum zeigt diese Lösung leider nicht. Indem ich Chrom überall da annahm, wo der Niederschlag (*a*) eine in der inneren und äufseren Löthrohrflamme smaragdgrün gefärbte Boraxperle gab, und Vanadin dann, wenn mit dem aus der Lösung (*b*) gefällten bräunlichgelb gefärbten Schwefel die characteristische Vanadinphosphorsalzperle erhalten wurde, habe ich diese beiden Metalle, aufser im Basalt von Annerod, nachgewiesen im Basalt von Geiselstein, im Trachydolerit von Londorf, im Nephelindolerit von Meiches (im Vogelsberg), und was weniger zu erwarten war, sehr deutlich im Posidonomieenschiefer von Giefsen. Nur schwache Andeutungen fanden sich bei etwas verwittertem Basalt von Meiches und keine Spur im Felsitporphyr von Lohr (Kreuznach) und im Taunusschiefer. — Dafs bei der Nachweisung und Abscheidung der genannten Substanzen reine Reagentien, insbesondere vanadinfreie Soda, angewandt wurden, ist besonders zu bemerken wohl überflüssig.

Universitätslaboratorium zu Giefsen, 15. Juni 1865.

---

# Ueber einige Bromverbindungen und einen neuen Kohlenwasserstoff $C_nH_{2n-2}$ aus der Hexylreihe;

von *E. Caventou**).

In ihrer interessanten Untersuchung über die amerikanischen Erdöle haben Pelouze und Cahours angegeben, dafs diese Flüssigkeiten eine ziemlich grofse Menge Hexyl-

*) Compt. rend. LIX, 449.

wasserstoff enthalten. Ich habe mir aus dieser Quelle das Material zu der Untersuchung dargestellt, deren erste Resultate ich hier mittheile.

Concentrirte alkoholische Kalilösung wirkt auf Bromhexylen $C_6H_{12}Br_2$ sehr lebhaft ein; HBr tritt aus, und nach angemessenen Rectificationen erhält man gebromtes Hexylen $C_6H_{11}Br$; es ist diefs eine klare, bernsteingelbe, wenig angenehm riechende, zwischen 135 und 140° siedende Flüssigkeit.

Bringt man 1 Aeq. gebromtes Hexylen und 2 Aeq. Brom zusammen, so geht die Verbindung mit solcher Energie vor sich, dafs man das gebromte Hexylen in Eis stellen und das Brom tropfenweise zusetzen mufs. Es bildet sich in diesem Falle die Bromverbindung des einfach-gebromten Hexylens, $C_6H_{11}Br.Br_2$. Es ist diefs eine schwere, durch etwas Brom gefärbte Flüssigkeit, welches man ihr durch Schütteln mit einer schwachen wässerigen Kalilösung entziehen kann. Man kann diese Verbindung im leeren Raume destilliren, sie geht zwischen 125 und 135° über; gleich nach der Destillation ist sie wenig gefärbt, aber sie bräunt sich rasch an der Luft, ohne saure Dämpfe zu verbreiten.

Concentrirte alkoholische Kalilösung wirkt sehr energisch auf die Bromverbindung des einfach-gebromten Hexylens ein; es scheidet sich eine grofse Menge Bromkalium ab und nach den angemessenen Rectificationen erhält man eine Flüssigkeit, die bei der Destillation im leeren Raume zwischen 45 und 83° übergeht. Der Bromgehalt der gegen 50 und der gegen 80° im leeren Raume übergegangenen Flüssigkeit wurde bestimmt, aber die erstere enthielt noch etwas mehr Brom als der Formel $C_6H_9Br$ entspricht, und die letztere enthielt zu wenig, als dafs man sie als das zweifach-gebromte Hexylen $C_6H_{10}Br_2$ betrachten könnte. Obgleich ich nicht eine hinreichende Menge von der Bromverbindung des einfach-gebromten Hexylens zu meiner Verfügung hatte, um diese beiden

bromhaltigen Verbindungen vollständig isoliren und auf diese Art ihre Existenz beweisen zu können, so glaube ich doch, auf Grund meiner analytischen Bestimmungen behaupten zu können, dafs bei der Einwirkung des Kali's auf die Bromverbindung des gebromten Hexylens $C_6H_{11}Br.Br_2$ bald HBr entzogen wird, so dafs zweifach-gebromtes Hexylen $C_6H_{10}Br_2$ entsteht, bald 2 HBr, so dafs der Körper $C_6H_9Br$ entsteht; ich denke dafür bald weitere Beweise beibringen zu können.

Erhitzt man gebromtes Hexylen $C_6H_{11}Br$ mit concentrirter alkoholischer Kalilösung in geschlossenem Gefäfse auf 140 bis 160°, so tritt noch einmal HBr aus und man erhält einen neuen, dem Acetylen homologen und der Formel $C_6H_{10}$ entsprechenden Kohlenwasserstoff. Er ist eine farblose Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, zwischen 80 und 85° überdestillirend. Die Dampfdichte wurde = 2,7938 gefunden, sie berechnet sich zu 2,8372.

Dieser Kohlenwasserstoff, welchen ich *Hexoylen* nenne, ist also mit dem Diallyl isomer, welches letztere bei 59° überdestillirt. Es wird von Interesse sein festzustellen, ob diese Isomerie sich durchaus bewährt, und ob die Verbindungen, in welche man das Hexoylen eingehen lassen kann, mit den durch Wurtz erhaltenen Diallyl-Verbindungen isomer oder identisch sind. Ich beabsichtige, diese Frage zu entscheiden, sobald ich eine genügende Menge Hexoylen zu meiner Verfügung habe.

Diese Arbeit ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die

Bringt m
pumpt die Lu
Menge des Jod
der sich entw
4 bis 5 Atmosp
den lang auf
entweicht Gas
suchung enthi
Aethylenwasse
feste Substanz
darin nur Was

Der Hau
Berthelot g

der Wasserstof
setzung des W
Gleichung :

$$C_4H$$

Der Vorg
Gleichung :

$$7\,C_4H_4J$$

nach welcher
zur Kohlensäur
dem gefunden
Absorption de

*) Im Auszug

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXV. Bandes zweites Heft.

# Ueber das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit beziehungsweise auf Melampyrin (Dulcit) entstehende β Hexyljodür und einige seiner Derivate;

von *E. Erlenmeyer* und *J. A. Wanklyn.*

Der Eine von uns hatte durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das als dreiatomiger Alkohol angesehene Glycerin ein Jodür von der Zusammensetzung $C_3H_7J$ erhalten, welches bei der Substitution des Jods durch Hydroxyl (OH) nicht den von Chancel in dem Fuselöl des Weintrebernbranntweins aufgefundenen s. g. normalen, sondern den von Berthelot aus dem Propylen erzeugten Pseudopropylalkohol· lieferte. Da ähnliche Resultate von der Reaction des Jodwasserstoffs auf höheratomige Alkohole zu erwarten waren, so setzten wir zunächst Mannit und später Melampyrin (Dulcit) der Wirkung der genannten Säure aus. Wir erhielten in beiden Fällen ein Jodür von der Zusammensetzung $C_6H_{13}J$, das wir vorläufig als β Hexyljodür bezeichnen wollen, weil es einen Alkohol ($C_6H_{14}O$) liefert, der bestimmt verschieden ist von dem Gährungshexylalkohol von Faget.

Wir haben von diesem Jodür aufser dem Alkohol noch mehrere andere Derivate dargestellt und untersucht und verschiedene vorläufige Mittheilungen darüber gemacht.

Es war nun unsere Absicht, nach Vollendung unserer Untersuchungen in einer ausführlichen Abhandlung in diesen Annalen alle gewonnenen Resultate zusammenzufassen. Durch die grofse Entfernung unserer Wohnorte von einander ist das gemeinschaftliche Experimentiren jedoch so bedeutend erschwert, dafs unsere Untersuchung in der letzten Zeit nur sehr langsam vorangeschritten ist. Um dieselbe rascher zu Ende zu führen sind wir übereingekommen, auf die unter günstigeren Umständen nicht zu verkennenden Vortheile des gemeinschaftlichen Arbeitens zu verzichten und in Zukunft getrennt von einander zu experimentiren und die erhaltenen Resultate auch getrennt zu publiciren. Selbstverständlich werden wir auf jeden Prioritätsstreit verzichten, wenn wir beide einmal zufällig in derselben Richtung die gleichen Resultate erhalten sollten.

Da aber manche Thatsachen seit unseren letzten gemeinschaftlichen Publicationen Ergänzungen, beziehungsweise Berichtigungen erfahren haben, so halten wir es für angemessen, unsere Resultate noch einmal so zusammenzustellen, wie sie unsere jüngsten Versuche ergeben haben.

### 1. *β Hexyljodür.*

*Darstellung aus Mannit.* — Wenn man 24 Grm. Mannit (es ist nicht gut mehr anzuwenden, weil sonst theilweise Verkohlung stattfindet) mit 300 CC. Jodwasserstofflösung und 126° Siedepunkt in einem raschen Kohlensäurestrom *) der

*) Wir wendeten den Kohlensäurestrom nur defshalb an, weil wir gefunden hatten, dafs ohne denselben die Operation länger dauert und die Ausbeute eine geringere ist. Es scheint, als wirke das

Destillation unterwirft, so erhält man im Verlauf einer Stunde ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat. Die untere fast schwarz erscheinende Schicht ist eine Lösung von Jod in dem $\beta$ Hexyljodür. Nach der Behandlung desselben mit saurem schwefligsaurem Natron, Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium betrug die Menge von vier Operationen, also aus 96 Grm. Mannit, 83 Grm., während der Berechnung nach, der folgenden Gleichung entsprechend

$$C_6H_{14}O_6 + 11\,JH = C_6H_{13}J + 6\,H_2O + 5\,J_2$$

111,8 Grm. hätten erhalten werden sollen.

Später fanden wir, dafs man eine gröfsere Menge von Mannit in einer Operation zersetzen kann, wenn man während der Destillation von Zeit zu Zeit ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor einträgt. Das so erhaltene Product ist dann auch gleich von vornherein farblos oder schwach gelblich gefärbt, während es ohne Anwendung von Phosphor eine olivengrüne Farbe behält, die ihm nur durch die folgende Reinigungsmethode genommen werden kann.

Da das von aufgelöstem Jod befreite Rohproduct im trockenen Zustand nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, sondern schon weit unter seinem Siedepunkt Jod und Jodwasserstoff ausgiebt, so brachten wir dasselbe in eine Retorte, die durch ein Wasserbad erhitzt war und leiteten einen Strom von Wasserdampf auf den Boden derselben.

Es ging so mit den Wasserdämpfen ein vollkommen farbloses Jodür über, das nach dem Trocknen fast vollständig ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Es färbte sich

---

freie Jod bei der hohen Temperatur im Destillationsgefäfs auf das gebildete Jodür zersetzend ein, und es ist defshalb jedenfalls zweckmäfsig, dasselbe so schnell wie möglich diesem Einflufs zu entziehen.

immer erst gegen das Ende der Destillation etwas bräunlich von ausgeschiedenem Jod.

*Darstellung aus Melampyrin (Dulcit)**). — Das in Arbeit genommene Melampyrin war von E. Merck in Darmstadt bezogen und nach dessen Angabe in folgender Weise erhalten worden: „Das Melampyrin wurde aus dem Safte von *Melampyrum vulgatum* und *nemorosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Krystallisation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren dargestellt."

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prüfen, ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutzten hierzu die grofse Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser von 16° lösen

| von Mannit | von Melampyrin |
|---|---|
| 16 Theile | 3,4 Theile**). |

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, indem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von 16°,5 unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quantität Wasser mehrere Stunden in Berührung liefsen, dann eine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eindampften und trockneten:

I. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.

II. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

---

*) Gilmer hat bekanntlich (diese Annalen CXXIII, 337) nachgewiesen, dafs das Melampyrin mit dem Dulcit identisch ist.

**) In der oben citirten Abhandlung von Gilmer befindet sich ein Irrthum, indem dort die Löslichkeit des Dulcits in 100 Theilen Wasser zu 32, statt zu 3,2 Theilen, und die des Melampyrins zu 34, statt zu 3,4 Theilen angegeben ist.

Hieraus ergiebt sich, dafs unser Melampyrin frei von Mannit war.

Um auch vollständig sicher zu sein, dafs nicht irgend eine andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 Grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsaurem Kali verbrannt:

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| Gefunden | 39,33 | 7,90 |
| Berechnet | 39,56 | 7,70 |

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Wir erhitzten beim ersten Versuche 4 Grm. Melampyrin mit 60 CC. Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunkt im Kohlensäurestrom. Es traten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie beim Mannit ein. Das erhaltene trockene Jodür wog 2 Grm. Bei einem zweiten Versuch erhielten wir aus 20 Grm. Melampyrin nur 5,5 CC. rohes Destillat. Es hatte sich in diesem Falle sehr viel verkohlte Materie gebildet. Das ebenfalls olivengrüne Rohproduct wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt und zeigte alle Eigenschaften von dem aus Mannit erhaltenen $\beta$ Hexyljodür.

*Eigenschaften des $\beta$ Hexyljodürs.* — Farblose, stark lichtbrechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von einem nicht sehr starken, an den des Amyljodürs erinnernden Geruch. Spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen bei 0° = 1,4447, bei 50° = 1,3812; Ausdehnungscoëfficient für 50° = 0,0460 (ungefähr ein Viertel desjenigen der Gase). Der Siedepunkt wurde bei 753 MM. Druck zu 167°,5 corrigirt gefunden, bei 170° war das Gefäfs trocken. Gegen das Ende der Destillation fand eine geringe Zersetzung statt.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Zersetzbarkeit des Jodürs durch Wärme zu bekommen, wurden 16,5 Grm. bei 165° im Oelbad in einem langsamen Strom von Kohlensäure erhitzt, bis noch 9,2 Grm. zurückgeblieben waren. Dieser Rückstand war von freiem Jod gefärbt zeigte ein

spec. Gewicht von 1,4639 bei 0° und einen corrigirten Siedepunkt von 167°.

Beim längeren Erhitzen des Jodürs im zugeschmolzenen Rohre auf 230° wurde etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber kein Gas gebildet und der mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigte Röhreninhalt schien aus fast vollständig unverändertem β Hexyljodür zu bestehen.

Das β Hexyljodür ist zwar in allen Verhältnissen mit Aether mischbar, aber von absolutem Alkohol bedarf es mehr als sein gleiches Volum zur Lösung. Ein geringer Wasserzusatz verringert das Lösungsvermögen des Alkohols schon sehr erheblich und in sehr verdünntem Alkohol ist das Jodür fast nicht mehr löslich.

2. *Verhalten des β Hexyljodürs zu verschiedenen Reagentien.*

*Weingeistige Kalilösung.* — Wenn man β Hexyljodür mit diesem Reagens nur kurze Zeit bei einer Temperatur von 100° in Berührung läfst, so wird es, wenn man eine zu seiner Lösung hinreichende Menge von Alkohol in Anwendung gebracht hat, unter Abscheidung von Jodkalium in Hexylen $C_6H_{12}$, umgewandelt. Manchmal erhielten wir fast allen Kohlenstoff des angewendeten Jodürs in der Form von Hexylen, andere Male wurden geringere Mengen dieser Substanz gewonnen. Es scheinen demnach noch andere Producte zu entstehen, die wir bis jetzt nicht näher erforschten.

*Wasser.* — Ungefähr gleiche Volume Wasser und β Hexyljodür im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 190 bis 200° erhitzt lieferte eine wässerige Flüssigkeit, die mit essigsaurem Blei einen bedeutenden Niederschlag von Jodblei erzeugte. Die ölige Flüssigkeit zeigte sich aus Hexylen und unzersetztem Jodür bestehend.

*Essigsäure.* — Fast absoluter Eisessig löste ein Viertel seines Volums β Hexyljodür auf, diese Lösung erlitt bei

längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° keine bemerkbare Veränderung.

*Essigsaures Blei.* — Die Lösung des Jodürs in Eisessig wurde mit Bleizucker versetzt und in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es schied sich viel Jodblei aus, bildete sich aber kein Essigsäureäther. Das einzige bis jetzt nachgewiesene Product war Hexylen.

*Quecksilber* wirkte im Sonnenlichte auf β Hexyljodür im zugeschmolzenen Rohr sogleich ein, indem sich viel Jodquecksilber bildete. Das Rohr enthielt kein Gas und die vorhandene Flüssigkeit siedete bei ungefähr 70°. Es ist defshalb wahrscheinlich, dafs die Reaction nach folgender Gleichung verlief:

$$(C_6H_{13}J)_2 + Hg = HgJ_2 + C_6H_{12} + C_6H_{14}.$$

*Natrium* schien schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodür zu wirken, es bildete sich wenigstens um das Metall eine blaue Kruste. Im Wasserbad im zugeschmolzenen Rohr erhitzt ging die Reaction weiter und beim Oeffnen des Rohres entwich ein brennbares Gas (wahrscheinlich Wasserstoff). Das flüssige Product bestand aus unzersetztem Jodür und einem bei ungefähr 70° siedenden Theil. Da einerseits dieser letztere nur theilweise in Schwefelsäure löslich war und andererseits Wasserstoffgas (?) gebildet wurde, so schienen zwei Reactionen neben einander verlaufen zu sein, welche durch nachstehende Gleichungen versinnlicht werden können:

I. $(C_6H_{13}J)_2 + Na_2 = C_6H_{12} + C_6H_{14} + (NaJ)_2$.

II. $(C_6H_{13}J)_2 + Na_2 = (C_6H_{12})_2 + H_2 + (NaJ)_2$.

*Oxalsaures Silber* (lufttrocken) 1) *ohne Zusatz.* — 7,5 Grm. und bei einem zweiten Versuche 9,2 Grm. β Hexyljodür wurden im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit mit dem Silbersalz im Wasserbad erhitzt. Es bildete sich Jodsilber und die Flüssigkeit aus dem Wasserbad destillirt lieferte etwas mehr als 1 Grm. Product von dem Siedepunkt

und dem Geruch des Hexylens, das heftig auf Brom wirkte und von Schwefelsäure vollständig unter nachheriger Bildung von β Hexylalkohol gelöst wurde. Der Rückstand in dem Destillationsgefäfse wurde mit Wasser gemischt auf der freien Flamme destillirt. Anfangs ging noch etwas Hexylen über, später liefs sich der Geruch des β Hexylalkohols deutlich erkennen. Es scheint sonach etwas Oxalsäureäther gebildet worden zu sein. Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs die wässerige Flüssigkeit schon vor der Destillation eine stark saure Reaction zeigte und mit Chlorcalcium einen bedeutenden Niederschlag lieferte.

2) *unter Zusatz von Wasser* — 20 Grm. rohes Jodür wurden mit 15 Grm. oxalsaurem Silber und etwas Wasser bei 100° erhitzt; es bildete sich Jodsilber und aus dem Destillat wurden 5 Grm. reines Hexylen und ein höher als dieses siedender Theil von dem Geruch des Alkohols gewonnen. Aus dem Rückstand krystallisirte Oxalsäure.

3) *unter Zusatz von Aether.* — 12,5 Grm. rohes Jodür wurden mit 10 Grm. oxalsaurem Silber und 25 Grm. Aether mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es bildete sich sehr langsam Jodsilber und blieb sehr viel Jodür unzersetzt. Im Destillat konnte mit Sicherheit nur Hexylen nachgewiesen werden.

*Zink und Wasser.* — 28 Grm. reines β Hexyljodür wurden mit vorher durch Schwefelsäure corrodirtem Zink und mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Oelbad bei 160 bis 170° erhitzt. Das aus dem Röhreninhalt gewonnene Destillat roch stark nach Hexylen; es wurde mit Brom und hierauf mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt, gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbad destillirt. Es gingen 4,5 CC. bei 69° über. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit wurde bei 16° = 0,6671 gefunden.

*Zink und Alkohol.* — In zwei zugeschmolzenen Röhren wurden je 28 Grm. reines Hexyljodür mit Alkohol und corrodirtem Zink mehrere Stunden bei 100° erhitzt. Aus beiden Röhren wurden durch Wasser 20,7 Grm. Oel abgeschieden. Dieses wurde aus einer Retorte mit aufsteigendem Hals und absteigender Kühlröhre bei in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer fractionirt und in drei Portionen getrennt.

Erste Portion unter 100°.

Zweite Portion 100 bis 170°.

Dritte Portion über 170° wurde in der Retorte gelassen.

Von zwei wurde bei einer zweiten Rectification noch ein grofser Theil unter 100° siedenden Products gewonnen.

Die unter 100° erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure geschüttelt. Es blieben 8,7 Grm. Oel unverbunden. Dasselbe wurde mit Kalihydrat getrocknet und destillirt. Etwa 6,7 Grm. zeigten den Siedepunkt 68°,5 bis 70° bei 754,3 MM. Druck.

Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali im hinteren Theile der Verbrennungsröhre lieferte von 0,2736 Grm. Substanz folgende Resultate :

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| Gefunden | 82,21 | 16,12 |
| Berechnet | 83,72 | 16,28 |

für die Formel $C_6H_{14}$.

Nach dieser Analyse zu urtheilen war das Hexylhydrür nicht ganz rein, es enthielt wahrscheinlich noch etwas Jodür beigemengt, aber trotzdem fanden wir das spec. Gewicht desselben bei 16°,5 = 0,6645, also niedriger als Pelouze und Cahours (0,669) und Schorlemmer (0,678 bei 15°,5) das spec. Gewicht des aus Petroleum gewonnenen Hexylhydrürs angeben. Und es ist in unserem Falle kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs das Hexylhydrür eine Beimischung von Amylhydrür enthielt, welches das spec. Gewicht erniedrigen könnte.

*Silberoxyd und Wasser.* — 195 Grm. rohes Jodür wurden im Wasserbad mit der stöchiometrischen Menge in Wasser vertheiltem Silberoxyd längere Zeit erhitzt. Es war viel Jodsilber gebildet worden, aber das mit Wasser destillirte Product wurde von Neuem mit Silberoxyd und Wasser digerirt, dann wieder destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt.

Die Flüssigkeit begann bei 70° zu sieden, aber das Thermometer stieg allmälig über 170°. Das erhaltene Destillat wurde jetzt in drei Portionen fractionirt.

1) Ein Drittel des Ganzen bestand aus Hexylen.
2) Eine weitere Portion ging zwischen 137 und 170° über.
3) 13 Grm. destillirten über 170° und nahmen eine gelbe Färbung an.

Die mittelste Fraction wurde über Nacht mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und wieder fractionirt. Bei 138 bis 150° ging die gröfste Portion über, ein kleiner Theil zeigte höheren Siedepunkt. Die Fraction 138 bis 150° wurde nochmals mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und nochmals destillirt. Bevor das Thermometer 138° anzeigte, gingen einige Tropfen über. Der Rest siedete beinahe constant bei 138 bis 142°. Nochmals fractionirt wurde derselbe Siedepunkt beobachtet. Bei einer weiteren Rectification wurde der über 140° siedende Theil besonders aufgefangen und der unter 140° übergegangene zu folgenden Versuchen verwendet.

Das erhaltene Product wurde auf Jod geprüft, es enthielt davon eine deutlich nachweisbare Menge und die Analyse ergab 63,5 pC. Kohlenstoff.

Um das Jod zu entfernen wurde mit Kalihydrat digerirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation

ging zuerst Hexylen über, der Rest zeigte einen Siedepunkt von 135 bis 137°.

Die Analyse desselben ergab einen Kohlenstoffgehalt von 67,28 pC. Er zeigte sich noch jodhaltig, defshalb wurde längere Zeit feuchtes Silberoxyd darauf einwirken lassen. Nach dem Wegdampfen des gebildeten Hexylens wurde mit Wasser destillirt, das Oel durch eine Glashahnburette getrennt und mit wasserfreiem Kupfervitriol getrocknet. Bei der Destillation wurde über 130° die Vorlage gewechselt. Der Rest hatte einen constanten Siedepunkt von 136° bei 758 MM. Druck und 60° Quecksilberfaden über dem Kork.

Die Analyse dieses Productes ergab nun :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| I. 0,1476 ; | gefunden | 70,21 | 13,84 |
| II. 0,2458 ; | „ | 70,00 | 13,88 |
| | berechnet | 70,59 | 13,73 |

für die Formel $C_6H_{14}O$.

Diese Resultate sprechen also dafür, dafs das untersuchte Product $\beta$ Hexylalkohol gewesen ist.

Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab folgende Werthe :

bei 0° = 0,8327
bei 16° = 0,8209
bei 99° = 0,7482 *)

(100 Vol. von 0° dehnen sich also auf 111,3 Vol. bei 100° aus).

Die dritte über 170° siedende Fraction wurde von Neuem destillirt und in zwei Portionen getrennt, in eine bei 178 bis 188° und eine bei 188 bis 200° siedende.

Bei einer Analyse der zweiten Portion ergaben sich 60,82 pC. Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff. Die Flüssigkeit zeigte sich jodhaltig, es war also noch unzersetztes Jodür

*) Bei dieser letzten Bestimmung wurde für die Glasausdehnung keine Correction vorgenommen.

darin enthalten. Sie wurde defshalb in einem Oelbad über 100° erhitzt und durch einen Kohlensäurestrom ungefähr die Hälfte davon weggedampft. Der Rückstand begann bei 195° zu sieden. Eine Analyse desselben lieferte 67,9 pC. Kohlenstoff und 11,90 pC. Wasserstoff. Auch diesesmal konnte noch Jod darin nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde wie früher in einem Kohlensäurestrom erhitzt. Der Rückstand zeigte nun einen corrigirten Siedepunkt von 203°,5 bis 208°,5 bei 752 MM. Druck.

Die mit chromsaurem Blei und bichromsaurem Kali ausgeführte Analyse lieferte nun folgende Resultate :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| I. 0,1248; | gefunden | 76,01 | 14,07 |
| II. 0,2455; | „ | 75,99 | 13,42 |
| | berechnet | 77,42 | 13,98 |

für die Formel $C_{12}H_{26}O$.

Wenn auch die Resultate der beiden Analysen nicht vollkommen mit der Berechnung stimmen (wahrscheinlich war noch eine geringe Menge Jodür zugegen), so ist doch kein Zweifel, dafs der analysirte Körper die Zusammensetzung des β Hexyläthers $C_6H_{13}OC_6H_{13}$ oder eines Alkohols von der Formel $C_{12}H_{25}OH$ besitzt.

*Brom.* — Zu 10,6 Grm. reinem β Hexyljodür wurden allmälig 6 Grm. Brom (für 1 Aeq. Jod anderthalb Aeq. Brom) hinzugesetzt. Es trat sofort ein sehr heftiges Zischen und Spritzen ein, indem eine beträchtliche Menge festes Jod abgeschieden wurde.

Das entstandene Product wurde mit saurem schwefligsaurem Natron von freiem Brom und Jod gereinigt, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und einer spec. Gewichtsbestimmung unterworfen. Es wurde gefunden = 1,375 bei 11° auf Wasser von 4° als Einheit bezogen.

*Hexylen aus β Hexyljodür.*

Die Darstellung dieses Körpers haben wir bereits oben mitgetheilt.

*Eigenschaften.* — Es stellt eine leicht bewegliche auf Wasser schwimmende Flüssigkeit dar, die in ihrem Geruch einige Aehnlichkeit mit Amylen zeigt. Ihr Siedepunkt liegt bei 68 bis 70°. Ihre Dampfdichte wurde zu 2,88 und 2,97 gefunden, während die Berechnung für die Formel $C_6H_{12}$ : 2,9022 ergiebt.

*Verhalten des Hexylens gegen Reagentien.*

*Brom.* — Das Hexylen verbindet sich unter starkem Zischen mit Brom zu einem im Wasser untersinkenden Oel.

Die Analyse desselben ergab :

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| I. 0,1659; | gefunden | 28,77 | — |
| II. 0,1349; | „ | 28,95 | 5,31 |
| | berechnet | 29,51 | 4,92 |

für die Formel $C_6H_{12}Br_2$.

*Schwefelsäure.* — 1) Beim Vermischen von Hexylen mit Schwefelsäure von 99,3 pC. Gehalt an $SO_4H_2$ tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, indem sich das Gemisch erwärmt und ein Theil des Hexylens in's Sieden geräth. Zugleich färbt sich die Mischung rothbraun und entwickelt Schwefligsäure. Beim Verdünnen der erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser wird eine dicke ölige Flüssigkeit abgeschieden, die wahrscheinlich ein Polyhexylen ist.

2) Wenn man zu 3 Vol. der obigen Schwefelsäure 1 Vol. Wasser hinzusetzt, so erhält man eine Säure, mit welcher sich nach dem Erkalten ein gleiches Volum Hexylen beim Schütteln allmälig verbindet. Und wenn man durch Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt hat, dafs während der Verbindung keine Erwärmung eintritt, wenn man ferner

gleich nach der Vereinigung der beiden Substanzen die gebildete, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des früher aus dem Jodür erhaltenen β Hexylalkohols besitzt.

Wenn man die wässerige Flüssigkeit, welche von dem Alkohol getrennt wurde, der Destillation unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen noch eine gewisse Menge Alkohol über. Sättigt man dieselbe statt zu destilliren mit kohlensaurem Baryt, so resultirt eine viel Baryt enthaltende Lösung, die beim Abdampfen im Wasserbad neben etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt ein Salz hinterläfst, das in Weingeist von 95 pC. besonders beim Erwärmen leicht löslich ist und beim Glühen 45,4 pC. schwefelsauren Baryt ergab. Die Formel $\frac{C_6H_{13}SO_4}{C_6H_{13}SO_4}Ba$ verlangt 46,6 pC.

*Jodwasserstoff.* — Wenn man Hexylen mit überschüssiger Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunkt in ein Rohr einschmilzt und im Oelbad längere Zeit bei 165 bis 170° erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit schwerer als Wasser. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium begann dieselbe bei 160° zu sieden, der gröfste Theil destillirte bei 165° und bei 169° war das Gefäfs trocken (Barometerstand 753 MM.).

*Bromwasserstoffsäure.* — Eine Lösung von 1,37 spec. Gewicht scheint sich sehr langsam mit Hexylen zu verbinden, wenigstens war bei einem Versuch noch sehr viel Hexylen unverbunden geblieben.

### 3. *β Hexylalkohol.*

Wie angegeben haben wir auf zwei verschiedene Arten diesen Alkohol erzeugen können, einmal, indem wir auf das Jodür wässeriges Silberoxyd einwirken liefsen, dann aber in

einfacherer Weise, indem wir Hexylen mit einer nicht ganz concentrirten Schwefelsäure vereinigten und die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnten, beziehungsweise destillirten. Er stellt eine angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit von fast ölartiger Consistenz dar, die in Wasser fast ganz unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist.

*Verhalten zu Reagentien.*

*Natrium* bildet mit dem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung eine bei 100° butterartig weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse.

*Brom* wirkt sehr heftig auf den Alkohol ein.

*Chlorwasserstoff.* — Trockenes Salzsäuregas wird von dem β Hexylalkohol absorbirt; wenn man diese Lösung einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, so bilden sich zwei Schichten, die untere wurde mittelst einer Pipette entfernt und die obere Schichte von Neuem mit Salzsäuregas gesättigt, das Rohr wieder verschlossen und weiter erhitzt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, als sich noch zwei Schichten bildeten. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, sie siedete bei 120 bis 130°. Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, welche vermuthen lassen, dafs noch unzersetzter Alkohol beigemischt war. Beim Erhitzen des Salzsäureäthers mit weingeistigem Kali bildete sich Hexylen.

*Schwefelsäure.* — 1) 0,600 Grm. des Alkohols wurden mit dem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat gemischt, nachdem beide Flüssigkeiten vorher auf 0° abgekühlt worden waren. Die Mischung selbst wurde in Eiswasser eingesetzt. Es war eine dicke, ölig fliefsende, vollkommen homogene, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit entstanden. Nach und nach trübte sich dieselbe und über Nacht hatte sich über der Schwefelsäure eine klare dickliche Flüssigkeit abgeschie-

den. Die ganze Masse wurde mit 10 Theilen Wasser verdünnt, das ölige Liquidum mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_nH_{2n}$; es wirkte heftig auf Brom ein. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt. Beim Abdampfen hinterblieb ein Rückstand von 0,016 Grm., der sich als kohlensaurer Baryt erwies.

2) Wenn man das Schwefelsäurehydrat mit $^1/_8$ Volum Wasser verdünnt anwendet und gleich nach der Lösung des Alkohols zu einem vollkommen klaren Liquidum mit Wasser verdünnt, so erhält man unter Ausscheidung einer gewissen Menge des Alkohols eine wässerige Flüssigkeit, aus welcher man ein Barytsalz darstellen kann, das identisch zu sein scheint mit dem aus Hexylen und Schwefelsäure hervorgehenden.

*Doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure* wirkt in der Weise auf den β Hexylalkohol ein, dafs ihm zunächst 2 Atome Wasserstoff entzogen werden, unter Bildung eines angenehm obstartig aber zugleich durchdringend und scharf riechenden Liquidums, das wir vorläufig β Hexylaldehyd nennen wollen.

### 4. *β Hexylaldehyd.*

*Darstellung.* — Der durch Behandeln von Hexylen mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser resp. Destilliren erhaltene β Hexylalkohol wurde in kleinen Mengen in eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und der entsprechenden Menge mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure eingetragen und der Destillation unterworfen. Die ölige Schicht des Destillats wurde nochmals mit einer gleichen Mischung destillirt. Das von der wässerigen Schicht getrennte Oel wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und rectificirt.

Die constant bei 127° unter 761,2 MM. Druck destillirende Flüssigkeit wurde mit Kupferoxyd und etwas chlorsaurem Kali verbrannt und ergab folgende Zahlen :

| Angewandt | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| I. 0,2965; | gefunden | 71,69 | 12,14 |
| II. 0,2896; | „ | 71,65 | 12,39 |
| III. 0,2888; | „ | 71,51 | 12,25 |
| | berechnet | 72,00 | 12,00 |

für die Formel $C_6H_{12}O$.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dafs sich bei der Behandlung des β Hexylalkohols mit der Mischung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali kein Hexylen gebildet hat.

*Eigenschaften.* — Eine farblose, in etwa 100 Vol. Wasser lösliche Flüssigkeit, die leichter beweglich ist, als der β Hexylalkohol.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,8298
„ „ „ 50° = 0,7846,

entsprechend einem Ausdehnungscoëfficienten von 0,0576 für 50°.

β Hexylaldehyd verbindet sich sehr leicht mit saurem schwefligsaurem Natron, wenn man ihn mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes schüttelt, zu einer krystallinischen Masse, welche schon beim Kochen mit Wasser unter Ausscheidung des Aldehyds wieder zersetzt wird.

Beim Behandeln einer weingeistigen Lösung desselben mit Natriumamalgam wurde kein Wasserstoff fixirt. Weder durch Luft noch durch Silberoxydammoniak tritt Oxydation ein. Wenn man ihn jedoch weiter mit einer Mischung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erwärmt, so zerfällt er unter Aufnahme von Sauerstoff wesentlich in Säuren von der Zusammensetzung der Essigsäure und Buttersäure, gleichzeitig tritt dabei Kohlensäure auf. Es war uns aber nicht möglich, eine Spur von Capronsäure oder eine

mit dieser gleich zusammengesetzten Verbindung nachzuweisen.

*Oxydation des β Hexylaldehyds.*

38,5 CC. β Hexylaldehyd, der noch eine geringe Menge β Hexylalkohol enthielt*), wurden nach und nach in ein erhitztes Oxydationsgemisch aus

75 Grm. saurem chromsaurem Kali,
48 CC. Schwefelsäurehydrat und
96 CC. Wasser

eingetragen. Es trat eine lebhafte Reaction ein und es destillirte zunächst eine ölige und eine wässerige Flüssigkeit über. Das ganze Destillat wurde mit Kalilauge geschüttelt; der nicht darin gelöste Theil wurde wieder in das Oxydationsgemisch zurückgebracht und diese Operation so oft wiederholt, bis noch 19,5 CC. ölige Flüssigkeit übrig geblieben war. Die kalihaltigen Flüssigkeiten wurden zunächst mit Schwefelsäure neutralisirt und dann auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der 15 Grm. betragende Salzrückstand wurde aus einer Retorte mit 6 CC. Schwefelsäure destillirt und die Temperatur des umgebenden Oelbades zuletzt bis auf 250° gesteigert.

Das nach Schwefligsäure riechende Destillat wurde mit Bleihyperoxyd behandelt und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Die ersten Tropfen gingen gegen 130° über. Das Thermometer stieg ganz allmälig ohne bei einem Punkte zu verweilen bis auf 160°, wobei der letzte Tropfen überging. Die erste Fraction war bei 144° abgenommen worden, die zweite von da bis 160°.

---

*) Bei der Analyse desselben waren gefunden worden :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Kohlenstoff | 71,27 | Wasserstoff | 12,38 pC. |
| statt | „ | 72,00 | „ | 12,00 „ |

Jede Fraction wurde wieder mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, bis dieses pulverig blieb und dann dreimal fractionirt. Es wurden so drei Portionen erhalten :

1) von 120 bis 132°;
2) von 132 bis 150°;
3) von 150 bis 160°.

Bei 160° war stets das Gefäfs trocken. Die erste Fraction *) roch deutlich nach Essigsäure und nur nach dem Verreiben auf der Hand schwach nach Buttersäure. Sie wurde durch allmäligen Wasserzusatz nicht getrübt. Die letzte Fraction zeigte schon an und für sich starken Buttersäuregeruch und trübte sich bei Wasserzusatz unter Ausscheidung öliger Tropfen.

Fraction 1) und 3) wurde jede für sich mit viel Wasser und kohlensaurem Baryt gekocht, das Filtrat im Wasserbad zur Trockne verdampft und ein Theil davon im Luftbad bei 120° getrocknet. Nachdem gewogen war, wurde mit Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt verwandelt, geglüht und wieder gewogen.

Die Fraction 1) lieferte bei Anwendung von 0,6822 Barytsalz 51,09 pC. Ba.

Die Fraction 2) lieferte bei Anwendung von 0,3607 Barytsalz 46,84 pC. Ba.

| | | |
|---|---|---|
| Essigsaurer Baryt enthält | 53,72 | pC. Ba. |
| Propionsaurer Baryt enthält | 48,49 | „ „ |
| Buttersaurer Baryt enthält | 44,05 | „ „ |

Der Baryumgehalt des ersten Salzes liegt zwischen dem des essigsauren und propionsauren, derjenige des Salzes von der dritten Fraction zwischen dem des propionsauren und buttersauren Baryts. Es kann demnach kein Zweifel sein, besonders wenn man das Verhalten beim Destilliren in Rück-

*) Sie wurde auf — 7° abgekühlt und geschüttelt, zeigte aber keine Neigung zu krystallisiren.

sicht zieht, dafs in der Fraction 120 bis 132° Essigsäure und in der Fraction 150 bis 160° Buttersäure vorhanden war. Es konnte nach den Baryumbestimmungen auch Propionsäure zugegen sein, aber es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dieselbe nachzuweisen.

Bei allen Versuchen, die wir zur Ermittelung von Ameisensäure anstellten, bekamen wir zum Mindesten zweifelhafte Resultate *).

Bei einem weiteren Versuch wurde ein Gemisch von

2 CC. β Hexylaldehyd,
15 CC. Schwefelsäurehydrat,
30 CC. Wasser und
7,5 Grm. saurem chromsaurem Kali

der Destillation unterworfen. Nachdem eine gewisse Menge Flüssigkeit überdestillirt war, wurde diese mit weiteren 10 CC. Wasser in die Oxydationsmischung zurückgebracht. Das Zurückgiefsen ohne ferneren Wasserzusatz wurde so oft wiederholt, bis nur noch wenige Tropfen ölige Flüssigkeit in dem Destillat erschienen. Zuletzt wurden 32 CC. abgezogen und diese noch zweimal für sich destillirt, um etwa durch Uebers pritzen beigemischte Substanzen zurückzuhalten. Das letzte Rectificat war vollständig rein von Schwefelsäureverbindungen. Die ganze so erhaltene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht, das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft und ein Theil der vollständig weifsen, durch Pulvern vollkommen gemischten Salzmasse bei 125 bis 130° getrocknet, gewogen, dann mit Schwefelsäure zersetzt und der schwefelsaure Baryt wieder gewogen.

---

*) Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dafs sich die Lösung des rohen Kalisalzes, welche bei dem obigen Versuch erhalten worden war, beim Abdampfen etwas bräunte und einen Geruch verbreitete, der mit dem von erhitztem wässerigem Cascarillauszug die gröfste Aehnlichkeit hatte.

Es wurden bei Anwendung von 0,5501 Grm. Salz gefunden 51,57 pC. Baryum.

Diese Menge entspricht, wenn man annimmt, dafs nur Essigsäure und Buttersäure vorhanden war, dem Verhältnifs von

77,7 pC. essigsaurem Baryt und
22,3 pC. buttersaurem Baryt,
oder 74,4 pC. Essigsäure und
25,6 pC. Buttersäure,

d. i. nahezu dem Verhältnifs von 4 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. Buttersäure.

Bei der Destillation von

2 CC. $\beta$ Hexylaldehyd,
15 CC. Schwefelsäurehydrat,
80 CC. Wasser und
20 Grm. saurem chromsaurem Kali

ohne weiteren Wasserzusatz beim Zurückgiefsen des Destillats und sonst ganz gleichem Verfahren, wie beim vorigen Versuch, wurde folgendes Resultat erhalten :

0,5620 Grm. Barytsalz lieferten 50,07 pC. Baryum.

Damit berechnet sich ein Verhältnifs von

62,19 essigsaurem Baryt und
37,81 buttersaurem Baryt,

also von

57,8 Essigsäure und
42,2 Buttersäure,

entsprechend nahezu 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Buttersäure.

Hieraus scheint hervorzugehen, dafs das Verhältnifs der beiden Säuren je nach den Bedingungen (Concentration der Oxydationsmischung) veränderlich ist.

Die bei der Oxydation des $\beta$ Hexylaldehyds von uns beobachtete Kohlensäure scheint hauptsächlich einer weiteren Zersetzung von Buttersäure ihr Entstehen zu verdanken.

Von β Hexylverbindungen wurden weiter dargestellt das Mercaptan und der Essigsäureäther.

*β Hexylmercaptan.* — Eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat wirkt auf β Hexyljodür sehr leicht ein und bildet die theoretisch vorauszusetzende Menge von β Hexylmercaptan, ohne dafs die geringste Menge von Hexylen erzeugt wird.

Das β Hexylmercaptan ist eine übelriechende Flüssigkeit von 0,8856 spec. Gewicht bei 0°, die bei 142° (corrigirt) unter 760 MM. Druck siedet. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber unter Erwärmung in einer Kalilauge von 1,22 spec. Gewicht zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, welche bei 100° im zugeschmolzenen Rohr in zwei Schichten getrennt wird, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Die Analyse von 0,1900 mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali gab folgende Resultate :

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| Gefunden | 61,56 | 12,40 |
| Berechnet | 61,02 | 11,86 |

für die Formel $C_6H_{14}S$.

Natrium entwickelt aus β Hexylmercaptan Wasserstoff und bildet eine feste Substanz.

Mit Quecksilberoxyd bildet es einen noch bei 0° flüssigen Körper, der sich in Wasser und Alkohol nicht, in Aether aber leicht löst und bei 0° ein spec. Gewicht von 1,6502 besitzt.

*Essigsäure-β Hexyläther.* — Die Auflösung von Hexylen oder β Hexylalkohol in Schwefelsäure wird mit 8 bis 10 Vol. Eisessig vermischt und die Mischung der Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der Essigsäure-β Hexyläther stellt eine farblose, angenehm dem Palmrosenöl ähnlich riechende Flüssigkeit dar,

die in Wasser fast unlöslich ist. Sein Siedepunkt liegt bei 155 bis 157° (corrigirt) unter 757 MM. Druck.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,8778
„ „ „ 50° = 0,8310
Ausdehnungscoëfficient für 50° = 0,0563.

Er zersetzt sich nicht im Geringsten bei 12stündigem Erhitzen bei 200 bis 220° im zugeschmolzenen Rohr. Die Flüssigkeit war vollkommen neutral geblieben und destillirte bei dem angegebenen Siedepunkt. Die Analyse des Destillats ergab folgende Resultate:

0,3329 Grm. Substanz

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| lieferten | 66,56 | 11,18 |
| berechnet | 66,67 | 11,11 |

für die Formel $C_8H_{16}O_2$.

Der in Rede stehende Aether wird durch eine weingeistige Kalilösung eben so wie durch eine Lösung von Natrium in β Hexylalkohol bei 100° zerlegt in essigsaures Kali oder Natron und in β Hexylalkohol; Hexylen wird dabei nicht gebildet.

---

Wir haben in dem Vorhergehenden nur die thatsächlichen Resultate unserer Untersuchungen mitgetheilt und absichtlich jede theoretische Betrachtung vermieden, weil unsere theoretischen Ansichten in manchen Punkten nicht mit einander übereinstimmen.

# Ueber Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure;

von *E. A. O. Bilfinger.*

Für nachstehende Arbeit diente mir zum Ausgangspunkt die von Fischer *) untersuchte und beschriebene, mit Nitrobenzoësäure und Nitrosalylsäure *isomere* Paranitrobenzoësäure, von Beilstein und Wilbrand **) auch Nitrodracylsäure genannt.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol und wird daher als Nebenproduct in den Anilinfabriken bei der Behandlung des toluolhaltigen Benzols erhalten.

Sie unterscheidet sich von der im Allgemeinen ihr ähnlichen Nitrobenzoësäure durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und ihren höheren Schmelzpunkt (240°).

Ich stellte zuerst einige nitrodracylsaure Salze dar und untersuchte diese, wobei ich folgende Resultate erhielt :

*Nitrodracylsaures Natron*, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Natron, krystallisirt beim Verdunsten in grofsen, in Wasser leicht löslichen, schwach gelblich gefärbten Prismen, die an trockener Luft allmälig verwittern.

1,052 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,234 Wasser, entsprechend 22,23 pC.

0,1653 Grm. Substanz gaben 0,0710 schwefelsaures Natron, entsprechend 12,15 pC. Natrium.

Demnach ist die Formel dieses Salzes genau dieselbe, wie die des nitrobenzoësauren Natrons :

$$C_{14}H_4(NO_4)O_2\left.\begin{matrix}\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + 6\,aq.,$$

*) Diese Annalen CXXVII, 137.

**) Daselbst CXXVIII, 258.

nach welcher nämlich der Krystallwassergehalt 22,2 pC. und der Natriumgehalt des trockenen Salzes 12,17 betragen würde.

Die Krystalle des nitrobenzoësauren Natrons gleichen im Aussehen denen des nitrodracylsauren Natrons; beide stellen geschobene Säulen dar, deren Enden von Schiefendflächen begrenzt sind. Indessen sind, nach den Krystallmessungen, welche Herr Dr. G. Werner ausgeführt hat, die beiden Salze krystallographisch nicht identisch, obwohl beide dem triklinometrischen Krystallsystem angehören. Die Krystalle des nitrodracylsauren Natrons allein sind spaltbar parallel einer der Endflächen, während die Krystalle des nitrobenzoësauren Natrons keine solche Spaltbarkeit zeigen.

*Nitrodracylsaurer Kalk*, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kalk, bildet schwach gelblich gefärbte, grofse, tafelförmige Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern.

0,454 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,124 Wasser, entsprechend 27,0 pC.; bei 130° getrocknet 0,126 Wasser, so dafs der Wasserverlust im Ganzen 27,8 pC. beträgt.

0,328 Grm. bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,171 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,8 pC. Calcium.

Das Salz hat also die Formel

$$C_{14}H_4(NO_4)O_2\Big|_{Ca}O_2 + 8\,aq.,$$

indem hieraus der Krystallwassergehalt zu 27,9 pC. und der Calciumgehalt des trockenen Salzes zu 10,9 pC. sich berechnet. Das Kalksalz der Nitrobenzoësäure enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser und krystallisirt in feinen, wenig glänzenden Nadeln.

Hierdurch überzeugt, dafs die Nitrodracylsäure oder Paranitrobenzoësäure wohl isomer, jedoch nicht identisch ist mit der Nitrobenzoësäure, suchte ich nun die der von Strecker vor kurzer Zeit entdeckten und beschriebenen Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure analogen Säuren und

deren Salze darzustellen und einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Es war nämlich die Frage zu entscheiden, ob die Reductionsproducte der beiden Säuren ähnliche Unterschiede wie diese selbst zeigen würden, oder nicht.

*Azodracylsäure.*

Eine wässerige concentrirte Lösung von durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtem nitrodracylsaurem Natron versetzte ich nach und nach mit Natriumamalgam, wobei eine lebhafte Erwärmung stattfand, ohne dafs hierbei Wasserstoff oder Ammoniak sich entwickelte. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend dunkel und hatte nach beendigter Einwirkung eine goldgelbe Farbe angenommen, während sich gleichzeitig eine undeutlich krystallisirte flockige Masse abgeschieden hatte. Ich filtrirte nun ab, löste den Rückstand, der jedenfalls aus reinerem azodracylsaurem Natron bestand, in destillirtem Wasser auf, filtrirte die intensiv goldgelb gefärbte Lösung und versetzte sie kochend mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei ein voluminöser fleischfarbener Niederschlag von Azodracylsäure entstand, den ich, nachdem er auf einem Filter mit kochendem destillirtem Wasser gut ausgewaschen war, sorgfältig trocknete.

Die so erhaltene Azodracylsäure bildet im trockenen Zustand ein feines, fleischfarbenes, unkrystallinisches Pulver; sie ist eine schwache stickstoffhaltige Säure, verliert weder bei 100° noch bei 130° getrocknet an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur, wobei sie sich unter Ausstofsen eines gelben Rauchs zersetzt, während viel Kohle hinterbleibt. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie zu wenig löslich, um daraus umkrystallisirt werden zu können. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön gelber Farbe auf, wird jedoch auf Wasserzusatz wieder unverändert gefällt.

In Ammoniak, caustischen und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht mit orangegelber Farbe auf.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure, welche mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben Resultate, die sich nicht übereinstimmend mit der Azobenzoësäure verhalten.

I. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,6560 $CO_2$ = 62,9 pC. C und 0,1005 HO = 3,9 pC. H.

II. 0,3290 Grm. Substanz gaben 0,7500 $CO_2$ = 62,8 pC. C und 0,1200 HO = 4,1 pC. H;

berechnet man diefs in Aequivalenten, so ergiebt sich daraus die Formel :

$$C_{14}H_5NO_4$$

denn

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 62,22 | 62,8 | 62,9 |
| Wasserstoff | 5 „ | 3,70 | 3,9 | 4,1 |
| Stickstoff | 1 „ | 10,37 | — | — |
| Sauerstoff | 4 „ | 23,71 | — | — |

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Azobenzoësäure mit der der Azodracylsäure, so findet man, dafs in letzterer kein Wasser enthalten ist, wie diefs bei ersterer Säure der Fall ist :

| | Azobenzoësäure | Azodracylsäure |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,22 | 62,22 |
| Wasserstoff | 3,94 | 3,7 |
| Stickstoff | 10,04 | 10,37 |
| Sauerstoff | 25,80 | 23,71, |

entsprechend den Formeln $2\,(C_{14}H_5NO_4) + HO$ und $C_{14}H_5NO_4$.

Die Entstehung aus der Nitrodracylsäure erklärt sich analog wie bei der Azobenzoësäure, durch Entziehung des Sauerstoffs der Untersalpetersäure mittelst des Natriums ohne Ersatz :

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 4\,Na = C_{14}H_5NO_4 + 4\,NaO.$$

Die Ammoniak- und Alkalisalze dieser Säure sind in Wasser leicht, die mit den übrigen Metallen meist schwer löslich.

Ich habe das Natron-, Ammoniak-, Baryt- und Silbersalz dargestellt und untersucht, und wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, gefunden, dafs sie mit denen der Azobenzoësäure sowohl in Betreff des Wassergehalts, wie auch der Form, nicht identisch sind.

*Azodracylsaures Natron* ist mir nicht gelungen in deutlichen Krystallen zu erhalten; aus überschüssiger Natronlauge krystallisirt es zwar in orangegelben Nadeln, aber mit Natron vermischt; will man es aus Alkohol umkrystallisiren, so bekommt man nur unförmige, unter dem Mikroscop warzenförmig erscheinende Massen. Es besitzt eine röthlich-gelbe Farbe, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, wenig in Aether.

Auf 100 und 130° erwärmt verliert es kein Wasser.

0,2775 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,1250 schwefelsaures Natron, entsprechend 14,59 pC. Natrium.

Diefs Resultat mit der Berechnung verglichen führt zur Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2$, denn

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 54,8 | — |
| Wasserstoff | 4 „ | 2,4 | — |
| Stickstoff | 1 „ | 8,9 | — |
| Sauerstoff | 4 „ | 20,3 | — |
| Natrium | 1 „ | 14,6 | 14,59 |
| | | 100,0. | |

*Azodracylsaures Ammoniak.* — Ich löste Azodracylsäure in überschüssigem Ammoniak auf, verdunstete die Lösung langsam im Wasserbade, setzte, nachdem die Flüssigkeit ziemlich abgestumpft war, etwas überschüssiges Ammoniak zu, und liefs nach und nach im Wasserbade erkalten; es schie-

den sich hierbei orangegelbe durchsichtige Krystalle ab, welche ich sorgfältig trocknete.

Das azodracylsaure Ammoniak bildet schöne orangegelbe, seideglänzende, voluminöse Krystallnadeln, löst sich in Wasser, leichter noch in Ammoniak, wenig in Alkohol und Aether und hat einen bitterlichen Geschmack.

Von dem azobenzoësauren Ammoniak unterscheidet es sich durch seine Krystallisirfähigkeit und seine geringere Löslichkeit in Wasser. Das Resultat der Analysen war folgendes :

0,500 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,692 Platinsalmiak, entsprechend 11,14 pC. Ammonium.

0,236 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,458 $CO_2$ = 52,9 pC. C und 0,124 HO = 5,8 pC. H.

Berechnet man diese Resultate in Aequivalenten, so kommt man zur Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4NO_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 + HO$.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 52,2 | 52,9 |
| Wasserstoff | 9 „ | 5,6 | 5,8 |
| Stickstoff | 2 „ | 17,4 | — |
| Sauerstoff | 5 „ | 24,8 | — |
| | | 100,0. | |

*Azodracylsaurer Baryt.* — Eine Lösung von Azodracylsäure in Ammoniak versetzte ich kochend mit Chlorbaryum, wobei sich ein pulveriger Niederschlag abschied, welchen ich auf einem Filter gut auswusch und trocknete.

Der so erhaltene azodracylsaure Baryt bildet ein ziemlich schweres, fleischrothes Pulver, ist in Wasser etwas mit gelber Farbe löslich, fast ganz unlöslich in Aether und Weingeist.

Weder bei 100 noch bei 130° getrocknet verliert er an Gewicht; über freiem Feuer erhitzt zersetzt er sich ohne zu schmelzen, und hinterläfst kohlensauren Baryt.

Von dem azobenzoësauren Baryt ist er schon dadurch verschieden, dafs er nicht krystallinisch ist und bei 130° getrocknet kein Wasser verliert.

0,350 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,201 schwefelsauren Baryt, entsprechend 33,9 pC. Baryum.

0,3100 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4685 $CO_2$ = 41,22 pC. C und 0,0590 HO = 2,17 pC. H.

Berechnet man dieses Resultat in Aequivalenten :

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 41,48 | 41,22 |
| Wasserstoff | 4 „ | 1,98 | 2,1 |
| Stickstoff | 1 „ | 6,91 | — |
| Sauerstoff | 4 „ | 15,80 | — |
| Baryum | 1 „ | 33,83 | 33,9 |
| | | 100,00. | |

so kommt man zur Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_3\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$, während die des azobenzoësauren Baryts noch Wasser enthält.

*Azodracylsaures Silberoxyd.* — Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte ich kochend nach und nach vorsichtig mit azodracylsaurem Ammoniak, ohne jedoch dasselbe im Ueberschufs hinzuzubringen. Es schied sich ein schmutzig-gelblicher pulveriger Niederschlag ab, welchen ich auf einem Filter sammelte, mit destillirtem Wasser gut auswusch und hierauf sorgfältig trocknete.

Dieses azodracylsaure Silberoxyd ist in trockenem Zustand ein schmutzig-hellfleischfarbenes schweres Pulver, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, in Ammoniak löst es sich dagegen leicht mit intensiv goldgelber Farbe auf.

Weder bei 100 noch bei 130° getrocknet verliert es an Gewicht, in höherer Temperatur schmilzt es und verpufft schwach.

0,889 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,520 Chlorsilber, entsprechend 44,58 pC. Silber.

| | Theoretische Berechnung | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 34,71 | — |
| Wasserstoff | 4 „ | 1,65 | — |
| Stickstoff | 1 „ | 5,79 | — |
| Sauerstoff | 4 „ | 13,22 | — |
| Silber | 1 „ | 44,63 | 44,53 |
| | | 100,00. | |

Hiernach ist die Formel des azodracylsauren Siberoxyds $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$ isomer mit der des azobenzoësauren Silberoxyds.

Durch Reduction des Silbers mit Hydrazodracylsäure kann man azodracylsaures Silberoxyd auch in kleinen nadelförmigen gelblich gefärbten Krystallen erhalten.

## *Hydrazodracylsäure.*

Es liefs sich erwarten, dafs die Azodracylsäure auch gegen Eisenoxydul in alkalischer Lösung analog der Azobenzoësäure sich verhalten und in eine der Hydrazobenzoësäure isomere Säure übergehen würde.

Um diefs zu prüfen, versetzte ich eine Lösung von azodracylsaurem Natron in überschüssiger Natronlauge kochend nach und nach mit Eisenvitriollösung, so lange bis die Flüssigkeit entfärbt war und das anfangs gebildete Eisenoxydhydrat sich in schwarzes Eisenoxydoxydul verwandelt hatte.

Ich filtrirte kochend ab, wobei das Filtrat zuerst farblos durchlief, mit der Luft in Berührung jedoch gelblich wurde, wefshalb ich sofort, um weitere Oxydation zu vermeiden, mit Chlorwasserstoffsäure die Hydrazodracylsäure als gelblichweifsen voluminösen Niederschlag fällte; es ist nöthig, diese Operation möglichst zu beschleunigen. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit kochendem Wasser gut aus und trocknete ihn an der Luft.

Die Hydrazodracylsäure bildet in trockenem Zustand ein hellfleischfarbenes, ganz rein wohl weifses Pulver; sie ist in

Wasser fast ganz unlöslich; in kochendem Weingeist löst sie sich etwas, leicht als noch feuchter Niederschlag und kann daraus in farblosen Kryställchen erhalten werden, während die mit ihr gewöhnlich vermischte Azodracylsäure ungelöst bleibt.

Versetzt man die erkaltete weingeistige Lösung mit Wasser, so fällt die Hydrazodracylsäure in weifsen undeutlich krystallisirten Flocken heraus.

Die Säure verlor weder bei 100° noch bei 130° getrocknet an Gewicht.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlicher Farbe auf, wird aber auf Wasserzusatz wieder unverändert gefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure, welche mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat.

0,3125 Grm. Substanz gaben 0,7095 $CO_2$ = 61,92 pC. C und 0,1325 HO = 4,71 pC. H.

| | Theoretische Berechnung | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 Aeq. | 61,7 | 61,9 |
| Wasserstoff | 6 „ | 4,4 | 4,7 |
| Stickstoff | 1 „ | 10,3 | — |
| Sauerstoff | 4 „ | 23,6 | — |

Demnach wäre die Formel $C_{14}H_6NO_4$ isomer mit der Hydrazobenzoësäure.

Die Hydrazodracylsäure löst sich in wässerigen Alkalien und Ammoniak leicht auf und giebt schwach gelbliche, vielleicht in reinem Zustande farblose Lösungen, welche sich jedoch an der Luft sohnell intensiver gelb färben, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in azodracylsaure Salze übergehen. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit sind diese Salze kaum rein darzustellen.

In ammonialischer Lösung giebt die Hydrazodracylsäure mit Chlorbaryum einen weifslichen Niederschlag, der aber

auch an der Luft fleischroth wird; überhaupt scheinen die hydrazodracylsauren Salze, sofern das betreffende Metall nicht gefärbt ist, farblos zu sein und sich erst zu färben, indem sie Sauerstoff aufnehmen und dadurch in azodracylsaue Salze übergehen.

Characteristisch für die Säure ist ihr Verhalten gegen Silbersalze in ammoniakalischer Lösung. Beim Vermischen damit entsteht zunächst ein wenig gefärbter Niederschlag, der aber rasch, augenblicklich beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Silber sich schwärzt. Enthält die Flüssigkeit überschüssiges Ammoniak, so scheidet die kochend filtrirte Lösung beim Erkalten gelbe nadelförmige Krystalle von azodracylsaurem Silberoxyd ab.

Durch die vorhergehenden Versuche ist es also erwiesen, dafs die Nitrodracylsäure im Allgemeinen das Verhalten der Nitrobenzoësäure gegen Natriumamalgam zeigt, dafs aber die aus beiden Säuren entstehenden Producte in ähnlicher Weise bestimmte Unterschiede von einander zeigen, wie ihre Mutterstoffe.

---

*Nachschrift.* — Die von Herrn Dr. Bilfinger untersuchte Azodracylsäure zeigt eine grofse Uebereinstimmung mit der Azobenzoësäure, welche Zinin*) aus dem *Desoxybenzoïn* durch Nitrirung und darauf folgende Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhielt, so dafs die Identität beider Säuren wahrscheinlich erscheint. Die leichte Krystallisirbarkeit des Ammoniaksalzes, die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure und ihres Barytsalzes stimmen bei beiden Säuren überein, während sie von der von mir als Azobenzoësäure bezeichneten Säure wesentlich abweichen. *Strecker.*

---

*) Diese Annalen Supplementbd. III, S. 160.

# Ueber Hydrazoanilin;

von Dr. *Albert Haarhaus* *).

Nach den Arbeiten von Zinin, Hofmann, Béchamp u. A. wird bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf Nitroverbindungen $NO_4$ in $NH_2$ übergeführt, indem nämlich 4 O entzogen und 2 H an die Stelle gesetzt werden.

Die genannten Chemiker bedienten sich bei diesen Reactionen hauptsächlich des Schwefelwasserstoffs (besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien), der Eisenoxydulsalze oder des metallischen Eisens in Berührung mit Essigsäure, so wie des Zinks bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien.

Es war nun die Frage, ob andere Reductionsmittel, wie z. B. Natriumamalgam, auch auf diese Weise wirken würden.

Durch die Untersuchungen Strecker's hat es sich ergeben, dafs die Nitrobenzoësäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung eine andere und zwar eine derartige Reduction erleidet, dafs zunächst der Sauerstoff von $NO_4$ ohne Ersatz entzogen, dann aber bei weiter gehender Behandlung noch Wasserstoff aufgenommen wird.

Die hierdurch entstehende Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure zeigen diese Beziehungen am Einfachsten bei folgender Schreibweise:

| | |
|---|---|
| Benzoësäure | $C_{14}H_6O_4$ |
| Nitrobenzoësäure | $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ |
| Azobenzoësäure | $C_{14}H_5NO_4$ |
| Hydrazobenzoësäure | $C_{14}H_6NO_4$ |

Es liefs sich erwarten, dafs die anderen Nitrosäuren ein analoges Verhalten gegen Natriumamalgam zeigen würden,

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Tübingen 1864.

und in der That haben die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen des Herrn Alexeyeff*) und Bilfinger**) nachgewiesen, dafs man aus der Nitrodracylsäure und Nitroanisylsäure den obigen entsprechende Azosäuren erhielt.

Dafs diese Reaction nicht auf die Nitrosäuren beschränkt ist, haben weitere von Herrn Werigo hier ausgeführte Untersuchungen gelehrt.

Durch Behandlung von *Nitrobenzol* $C_{12}H_5(NO_4)$ mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielt Herr Werigo zunächst *Azobenzol* $C_{12}H_5N$ und daraus *Benzidin* $C_{12}H_6N$, die ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach als die der *Azobenzoësäure* und *Hydrazobenzoësäure* parallelen Glieder in der Alkoholreihe betrachtet werden müssen. Zugleich ergiebt sich hieraus, dafs das Molecul der Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure 28 Aeq. Kohlenstoff enthält, da für das Benzidin und Azobenzol durch die Dampfdichte und andere Verhältnisse die Moleculargröfse als $C_{24}$ enthaltend festgestellt ist.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob weitere Klassen von Nitroverbindungen, z. B. Nitrobasen, sich gegen Natriumamalgam ebenfalls analog verhalten würden, und ich habe daher die Einwirkung desselben auf Nitranilin näher studirt.

Vor allem ist zu bemerken, dafs es zwei isomere derartige Verbindungen giebt, und zwar das unter dem Namen *Nitranilin* bekannte und das *Betanitranilin*. In ersterem nimmt man öfters an, dafs der Wasserstoff des Phenyls durch $NO_4$ vertreten sei, in letzterem dagegen, dafs $NO_4$ an die Stelle eines Aeq. Wasserstoff im Ammoniaktypus getreten sei.

*) Diese Annalen CXXIX, 343.

**) Diese Annalen CXXXV, 152.

Ich stellte mir nun das Nitranilin dar, und zwar aus *Binitrobenzol* auf eine ziemlich einfache Weise und bei Anwendung von ganz reinen Substanzen ohne eine Beimengung einer harzartigen Masse, welche, wie Hofmann angiebt, nebenbei entstehen soll.

Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Binitrobenzol wurde wieder in Alkohol gelöst, mit einer ziemlichen Menge von concentrirtem Ammoniak versetzt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas *in der Kälte* behandelt, bis bei Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag von Binitrobenzol mehr entstand.

Das Nitranilin entsteht hierbei nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2O_8}_{\text{Binitrobenzol}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_6N_2O_4}_{\text{Nitranilin.}} + 4\,HO + 6\,S$$

Die erhaltene dunkle Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und aus dem Filtrat das Nitranilin mit Kalilauge gefällt. Hierauf wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser der flockige Niederschlag aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, und es resultirten schöne Krystalle von goldgelber Farbe, die fast unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heifsem Wasser waren.

*Hydrazoanilin.* — Versetzt man eine Lösung von Nitranilin in Alkohol nach und nach mit Natriumamalgam, so bemerkt man anfangs nicht die Spur einer Entwickelung von Wasserstoff. Die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkel und scheidet eine geringe Menge eines gelbbraunen Niederschlags ab, der sich schwer in Alkohol, Aether oder Wasser, aber leicht in verdünnter Salzsäure löst. Man filtrirt heifs ab, fällt mit Wasser einen Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man lange, goldgelbe, hübsch krystallisirte Nadeln von Hydrazoanilin.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei der Körper nicht merklich an Gewicht verlor, ergab sich bei der Analyse eine mit der Formel: $C_{24}H_{14}N_4$ übereinstimmende Zusammensetzung.

I) 0,1375 Grm. Substanz gaben 0,3896 $CO_2$ und 0,0862 HO;

II) 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,4934 $CO_2$ und 0,1172 HO.

Eine absolute Stickstoffbestimmung mit 0,3994 Grm. Substanz ergab 90 CC. Stickstoff bei dem Barometerstand = 741 MM. und der Temperatur 18,5° C.; = 25,3 pC.

| | Berechnet | | Gefunden I) | II) |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 12 Aeq. | 67,28 | 67,38 | 67,08 |
| Wasserstoff | 7 „ | 6,54 | 6,92 | 6,48 |
| Stickstoff | 2 „ | 26,1 | — | — |

Da nun bei der Annahme von 12 Aeq. Kohlenstoff die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäequivalente eine ungrade Zahl ausmacht, so müfste man die Formel am Besten doppelt so grofs, also $C_{24}H_{14}N_4$ annehmen.

Das Hydrazoanilin ist eine ziemlich starke Base; sie schmilzt etwas über 140° und sublimirt zum gröfsten Theil unzersetzt bei höherer Temperatur. Sie ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Das Hydrazoanilin zeigt, wie fast vorauszusehen war, viele Analogie in Beziehung auf seine Zusammensetzung und Bildung mit der Hydrazobenzoësäure und dem Benzidin, was durch nachstehende Formeln am besten gesehen werden kann:

| | |
|---|---|
| Benzoësäure | $C_{14}H_6O_4$ |
| Nitrobenzoësäure | $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ |
| Azobenzoësäure | $C_{28}H_{10}N_2O_8$ |
| Hydrazobenzoësäure | $C_{28}H_{12}N_2O_8$ |
| Benzol | $C_{12}H_6$ |
| Nitrobenzol | $C_{12}H_5(NO_4)$ |
| Azobenzol | $C_{24}H_{10}N_2$ |
| Benzidin | $C_{24}H_{12}N_2$ |

| | |
|---|---|
| Anilin | $C_{12}H_7N$ |
| Nitranilin | $C_{12}H_6(NO_4)N$ |
| Azoanilin | $C_{24}H_{12}N_4$ (fehlt) |
| Hydrazoanilin | $C_{24}H_{14}N_4$. |

In der dritten Reihe fehlt noch das Glied Azoanilin $C_{24}H_{12}N_4$, welches sich wahrscheinlich auch auf eine einfache Weise durch nicht zu langes Einwirken von Natriumamalgam auf Nitranilin darstellen lassen wird.

Es könnte leicht möglich sein, dafs es der vorher erwähnte, bei der Behandlung sich abscheidende, in Alkohol, Aether und Wasser äufserst schwer lösliche Niederschlag ist, was noch weiter zu untersuchen wäre.

Hiermit ist also die vorhergehabte Erwartung, dafs Natriumamalgam auf Nitrobasen in ähnlicher Weise wie auf Nitrosäuren und Nitrokohlenwasserstoffe wirkt, zum Theil in Erfüllung gegangen.

Von den Salzen wurden näher untersucht: das Platindoppelsalz, das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure.

*Schwefelsaures Hydrazoanilin.* — Eine nicht zu concentrirte Lösung von Hydrazoanilin in Alkohol scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag von schwefelsaurem Salz ab. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° getrocknet kein Wasser mehr. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_{24}H_{14}N_4 \cdot 2(HOSO_3)$$

wie folgende Analyse zeigt.

0,1168 Grm. gaben 0,0872 schwefelsauren Baryt.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | 2 Aeq. | 25,64 | 25,85. |

*Salzsaures Hydrazoanilin.* — Auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazoanilin scheiden sich fast unmittelbar feine, wie Musivgold glänzende Krystallblättchen von salzsaurem Hydrazoanilin ab. Sie verlieren, wenn sie lufttrocken gemacht sind, bei 100° kein Wasser

mehr und entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel: $C_{24}H_{14}N_4 . 2HCl$, was folgende Chlorbestimmung zeigt:

0,1718 Grm. Substanz gaben 0,1695 Chlorsilber.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Chlor | 2 Aeq. | 24,71 | 24,77. |

Das Salz ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, schwerer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

*Salpetersaures Hydrazoanilin.* — Auf gleiche Art wie die anderen Salze erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung von Hydrazoanilin die salpetersaure Verbindung in gelb gefärbten Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether lösen.

*Platindoppelsalz.* — Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydrazoanilin mit Platinchlorid erhält man einen fleischfarbigen Niederschlag des Platinsalzes, dessen Formel ist: $2PtCl_2 + C_{24}H_{14}N_4 + 2HCl$, was nachstehende Platinbestimmung zeigt:

0,1980 Grm. gaben 0,0623 Platin.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Platin | 2 Aeq. | 31,58 | 31,46. |

Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Zum Schlufs wäre noch zu bemerken, dafs bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Betanitranilin kein krystallisirbarer Körper, sondern nur eine schwarzbraune harzartige Masse erhalten wurde.

# Ueber ein Reductionsproduct der nitrosalicyligen Säure;

von Dr. *Gustav Brigel.*

Zum Ausgangspunkte für nachstehende Arbeit dienten mir die von Herrn Professor Strecker*) gemachten Untersuchungen über eine neue Klasse *organischer Stickstoffverbindungen*, durch welche bewiesen wurde, dafs den *Nitroverbindungen* und besonders der Nitrobenzoësäure bei Einwirkung von Natriumamalgam Sauerstoff ohne Ersatz entzogen und dieselben in neue Producte umgewandelt werden. Die Isomerie der Benzoësäure mit der salicyligen Säure liefs voraussetzen, dafs aus letzterer Säure bei der angeführten Behandlung Verbindungen erhalten werden könnten, entsprechend denen, welche Herr Professor Strecker aus der Nitrobenzoësäure gewann. Die von mir zu diesem Zwecke angestellten Versuche führten zu folgenden Resultaten.

Die salicylige Säure stellte ich zunächst durch Destillation eines Gemenges von 3 Th. Salicin, 3 Th. doppelt-chromsaurem Kali, 24 Th. Wasser, mit einer Mischung von $4^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser dar; die salicylige Säure wurde nun weiter in nitrosalicylige Säure umgewandelt, und da bei Gewinnung derselben die Einwirkung manchmal sehr heftig sein kann, so diente mir nachstehende Behandlung als die beste. Man bringt nur wenig salicylige Säure in einen geräumigen Kolben, giefst darauf concentrirte Salpetersäure und hält den Kolben sogleich in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäfs, wodurch die Gefahr einer allzu starken Einwirkung vermieden wird. Die Verbindung erfolgt manchmal schon in der Kälte; sollte dieses aber nicht der Fall sein, so

*) Diese Annalen CXXIX, 129.

wird dieselbe durch vorsichtiges Erwärmen des Kolbens auf einem Wasserbade begünstigt; man hält aber den Kolben nach sehr kurzem Erwärmen sogleich wieder in kaltes Wasser, wodurch die Bildung der nitrosalicyligen Säure rasch erfolgt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen gelben feinen Nadeln erhalten wird; die Lösung derselben färbt die organischen Gewebe intensiv gelb.

Wird nun nitrosalicylige Säure in alkoholischer Lösung in einem Kolben mit Natriumamalgam versetzt, so findet ohne Entweichen von Wasserstoffgas ein Erwärmen der Flüssigkeit statt, so dafs der Kolben in kaltem Wasser abgekühlt werden mufs. Die Flüssigkeit wird nun nach und nach braun, nimmt aber zuletzt eine etwas hellere Färbung an; aus derselben scheidet sich nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag ab, der in ziemlich viel Wasser löslich war. Wird die Lösung aber mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt, so scheidet sich ein gallertartiger schleimiger Niederschlag ab. Wenn die Fällung kochend unter Zusatz von etwas Weingeist vorgenommen wird, so wird der Niederschlag in Form eines feinen Pulvers erhalten und kann mit Wasser leichter ausgewaschen werden.

Das so erhaltene Product stellt im trockenen Zustand ein feines rothbraunes, nicht krystallinisches Pulver dar, das beim Trocknen bei 100° C. an Gewicht nicht verliert, sich aber in höherer Temperatur unter Entwickelung eines braunen Rauches und Hinterlassung von Kohle zersetzt. In Wasser, Weingeist und Aether ist es fast unlöslich, und kann aus diesen Flüssigkeiten nicht krystallisirt erhalten werden; auch in Benzol und Chloroform ist es unlöslich, löslich dagegen in Ammoniak und bildet eine dunkelrothbraune Lösung; wird diese ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, was durch Erwärmen der Flüssigkeit begünstigt wird, und Silber wird frei,

welches die Wand des Gefäfses spiegelnd überzieht; aus der von dem Silber abfiltrirten Flüssigkeit kann durch Essigsäure wieder ein Niederschlag erhalten werden. Nach den bei der Analyse gefundenen Resultaten ergab sich, dafs der so dargestellte Körper keine *azosalicylige Säure*, sondern *hydrazosalicylige Säure* war; und die Entstehung dieser Säure aus der nitrosalicyligen Säure erklärt sich nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitrosalicylige Säure}} + 4\,Na + H = \underbrace{C_{14}H_6NO_4}_{\text{Hydrazoasalicylige Säure,}} + 4\,NaO,$$

wobei die Einwirkung des Natriumamalgams die ist, dafs der Sauerstoff aus der Gruppe $NO_4$ der Nitrosäure austritt.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure mit Kupferoxyd unter Vorlage von metallischem Kupfer ergab folgende Resultate :

I. 0,162 Grm. gaben 0,365 Kohlensäure uud 0,070 Wasser.
II. 0,047 Grm. gaben 0,106 Kohlensäure und 0,019 Wasser,

welche Mengen nach Ueberführung in Procenten der Formel $C_{14}H_6NO_4$ entsprechen, wie die Zusammenstellung zeigt.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{14}$ | 84 | 61,76 | 61,48 | 61,70 |
| $H_6$ | 6 | 4,41 | 4,75 | 4,48 |
| N | 14 | 10,29 | 10,06 | — |
| $O_4$ | 32 | 23,54 | — | — |
| | 136 | 100,00. | | |

Salze der hydrazosalicyligen Salze habe ich keine dargestellt. — Wird die hydrazosalicylige Säure mit starker Salzsäure gekocht, so findet Zersetzung statt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, während ein in Lösung übergegangener Theil sich nachher als brauner krystallinischer Körper ausscheidet, der wahrscheinlich als eine Verbindung der amidosalicyligen Säure mit Salzsäure angenommen werden kann, von mir aber nicht näher untersucht wurde.

# Ueber die Darstellung des Radicals der Benzoësäure;

von *Demselben.*

In der Benzoësäure und vielen daraus sich ableitenden Verbindungen wird bekanntlich seit den Untersuchungen von Liebig und Wöhler das Radical *Benzoyl* $C_{14}H_5O_2$ angenommen, welches seinerseits wieder als aus *Phenyl* $C_{12}H_5$ und *Carbonyl* $C_2O_2$ gepaart betrachtet werden kann. Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Radical aus einem Typus in einen anderen überführen läfst; man hat aber noch nicht versucht, es zu isoliren.

Die Alkoholradicale *Aethyl* und *Methyl* wurden schon vor längerer Zeit von Frankland aus ihren Jodverbindungen durch Einwirkung von Zink bei höherer Temperatur für sich erhalten. Später hat Wurtz das Amyl, Butyl und ähnliche Radicale durch Behandlung ihrer Jodüre mit Natrium isolirt. Ferner haben Berthelot und Luca *) das *Allyl* durch Erwärmen des Allyljodürs mit Natrium erhalten, sowie dieselbe Reaction von Cannizzaro und Rossi **) zur Isolirung der Radicale der aromatischen Alkohole, und von Fittig zur Darstellung des *Phenyls* angewendet wurde.

Von den sauerstoffhaltigen Radicalen der Säuren hat man bis jetzt das *Cuminyl* dargestellt, und zwar durch Einwirkung des Chlorides desselben auf *Cuminylwasserstoff* oder Cuminylkalium (Chiozza) ***).

$$C_{20}H_{11}O_2Cl + C_{20}H_{11}O_2K = KCl + 2\,C_{20}H_{11}O_2.$$

Aus dem Butirylchlorid erhielt Freund †) durch Behandlung mit Natriumamalgam das *Butiryl.*

*) Diese Annalen C, 361.
**) Daselbst CXXI, 250.
***) Daselbst LXXXIV, 102.
†) Diese Annalen CXVIII, 33.

Ich versuchte die Darstellung des *Benzoyls* durch Behandlung von Benzoylchlorid mit Natrium und gelangte dabei zu folgenden Resultaten.

Um die Einwirkung zu mäfsigen, vermischte ich das Benzoylchlorid mit wasserfreiem Aether und wandte zunächst statt des Natriums das Amalgam desselben an. Unter schwacher Wärmeentwickelung begann die Reaction und nach einiger Zeit mufste ich im Wasserbad erwärmen, um sie zu Ende zu bringen. Die ätherische Lösung wurde nach 24 Stunden von dem Chlornatrium und Quecksilber abfiltrirt, mit Wasser geschüttelt, um einen kleinen Rest unzersetzten Benzoylchlorids zu zerstören, und nach dem Abdestilliren des gröfsten Theils des Aethers in einem verschlossenen Gefäfs sich selbst überlassen.

Es begann bald die Abscheidung kleiner farbloser Krystalle, deren Menge einige Tage lang zunahm. Sie wurden durch ein Filter von der Mutterlauge getrennt, mit Aether abgewaschen und aus kochendem Aether umkrstallisirt.

Die Analyse der Krystalle zeigte, dafs sie die Zusammensetzung des Radicals *Benzoyl* besafsen.

Es gaben nämlich bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd :

I. 0,178 Grm. Substanz 0,507 Kohlensäure und 0,082 Wasser.
II. 0,106 Grm. 0,311 Kohlensäure und 0,052 Wasser.
III. 0,216 Grm. 0,634 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet vergleichen sich diese Zahlen mit der Theorie folgendermafsen :

| | Theorie | | Versuch | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_{14}$ | 84 | 80,00 | 79,94 | 80,01 | 80,09 |
| $H_5$ | 5 | 4,76 | 5,24 | 5,45 | 5,01 |
| $O_2$ | 16 | 15,24 | — | — | — |
| | 105 | 100,00. | | | |

Bei Verbrennung I und II wurde die Mischung im Mörser vorgenommen, wodurch bei der geringen Menge der angewandten Substanz der höhere Wasserstoffgehalt seine Erklärung findet.

Die Krystalle sind kleine farblose Prismen von starkem Glasglanz; sie schmelzen bei 146° C. und lassen sich unverändert sublimiren. In Alkohol und Aether lösen sie sich nur schwer auf und es bedarf grofser Mengen kochenden Aethers, um sie umzukrystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich auf und erst beim stärkeren Erhitzen tritt Bräunung ein. Auf Zusatz von Wasser scheiden sie sich, wie es scheint, unverändert in feinen langen Nadeln ab. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung tritt eine vorübergehende röthliche Färbung ein; auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel nieder, während die darin abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren kleine farblose Krystallnadeln abscheidet, die sich wie Benzoësäure verhielten. Ich hatte nicht Substanz genug, um durch quantitative Versuche diefs festzustellen.

Dieses Verhalten unterscheidet das Benzoyl wesentlich von dem Benzil Laurent's, dessen Zusammensetzung damit übereinstimmt. Der Schmelzpunkt des Benzils wird zu 90 bis 92° C. angegeben; es ist ferner in Alkohol oder Aether leicht löslich, und nachdem es in heifser alkoholischer Kalilauge gelöst worden ist, findet auf Zusatz von Wasser keine Trübung statt, während Säuren Benzilsäure abscheiden.

Die Bildung des Benzoyls aus dem Benzoylchlorid erklärt sich einfach durch Entziehung des Chlors durch das Natrium:

$$C_{14}H_5O_2Cl + Na = C_{14}H_5O_2 + NaCl.$$

Offenbar mufs indessen das Moleculargewicht des Benzoyls verdoppelt werden, wodurch es die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}$ erhält.

Die Zersetzung des Benzoyls durch alkoholische Kali-

lauge erklärt sich in folgender Weise. Zunächst findet eine Spaltung in Benzoësäure und Benzoëaldehyd statt :

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}.$$

Letzterer wird bekanntlich aber von alkolischer Kalilauge weiter in Benzoësäure und Benzoëalkohol verwandelt :

$$2\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Auf Zusatz von Wasser schlägt sich daher der Benzoëalkohol in Oeltropfen nieder.

Die Mutterlauge, woraus die Krystalle von Benzoyl sich abgesetzt hatten, setzte beim Verdampfen keine weiteren Krystalle ab. Sie wurde in eine Retorte gebracht und destillirt. Es ging hierbei zuerst Benzoësäure über, die im Retortenhals krystallinisch erstarrte, dann aber kam bei 250° C. ein gelbliches Oel, welches in Alkohol gelöst und mit Kalilauge versetzt wurde. Auf Zusatz von Wasser schied sich wieder ein Oel ab, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt wurde und dann bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,101 Grm. Substanz gaben 0,296 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

II. 0,272 Grm. davon gaben 0,798 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

Diese Mengen entsprechen folgender procentischer Zusammenstellung :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 80,00 | 80,04 |
| Wasserstoff | 6,04 | 6,23. |

Diese Zusammensetzung läfst sich in der Weise deuten, dafs es ein Gemenge von unverändertem Benzoyl und Benzoëalkohol war. Es enthält nämlich das

| Benzoyl | | | der Benzoëalkohol | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 84 | 80,00 | $C_{14}$ | 84 | 77,78 |
| $H_5$ | 5 | 4,76 | $H_8$ | 8 | 7,40 |
| $O_2$ | 16 | 15,24 | $O_2$ | 16 | 14,82 |
| | 105 | 100,00 | | 108 | 100,00. |

Ich habe auch das Natrium unmittelbar auf eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid einwirken lassen, wobei nur eine geringe Entwickelung von Wasserstoffgas stattfand (wahrscheinlich durch Spuren von Wasser veranlafst). Zunächst wurde durch Abkühlung die Reaction verlangsamt, dann aber dieselbe durch gelindes Erwärmen im Wasserbad unterstützt, wobei die Einrichtung getroffen war, dafs der verdampfende Aether wieder verdichtet zurückflofs. Nach beendigter Zersetzung wurde die Lösung abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser geschüttelt und mit Kalilauge zur Entfernung der entstandenen Benzoësäure gekocht. Nachdem in dieser Weise der Aether und die Benzoësäure entfernt waren, blieb eine gelbliche ölartige Flüssigkeit zurück, die für sich abdestillirt wurde. Das Destillat löste sich leicht in Aether und die Lösung setzte wie früher kleine Krystalle ab, deren Menge jedoch nur gering war. Nachdem der Aether durch Verdunsten entfernt war, blieb ein Gemenge eines Oels mit Krystallen zurück, das ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurde. Es gaben hierbei :

0,201 Grm. Substanz 0,586 Kohlensäure und 0,113 Wasser, oder in 100 Theilen :

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 79,50 |
| Wasserstoff | 6,21. |

Auch diese Analyse spricht dafür, dafs es ein Gemenge von Benzoyl und Benzoëalkohol war, welcher letztere bei dem Kochen mit Kalilauge, wie oben erklärt, entstanden war.

# Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrobenzol;

von *Alexander Werigo* *).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Strecker habe ich die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol studirt und theile die Resultate dieser Untersuchung im Folgenden mit.

Das Hauptproduct der Einwirkung ist *Azobenzid*, wie es sich gemäfs der von Strecker aufgestellten Gleichung für die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Nitrokörper erwarten liefs, aber durch directe Addition von 2 Atomen Wasserstoff entsteht aus diesem Körper Benzidin. — Die Untersuchung wurde auf folgende Weise ausgeführt. In die alkoholische Lösung von Nitrobenzol, die mit Essigsäure angesäuert war, wurde Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei; Wasserstoffentwickelung wurde nicht wahrgenommen. Der Zusatz von Amalgam wurde fortgesetzt, bis keine Erwärmung der Flüssigkeit mehr stattfand. Bei dieser Einwirkung lassen sich drei Stadien bemerken. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich anfangs aus der braun gefärbten Lösung ein braunes Oel ab, nach einiger Zeit schlägt das Wasser ein braunes krystallinisches Pulver nieder, am Ende entfärbt sich die Flüssigkeit, verliert den Geruch nach Nitrobenzol und das Wasser scheidet ein weifses krystallinisches Pulver aus. Das braune Oel ist ein Gemisch von unzersetztem Nitrobenzol und neugebildetem Azobenzid, das braune krystallinische Pulver besteht aus Azobenzid mit Beimischung von Benzidin

*) Die Untersuchung wurde im Wintersemester $18^{63}/_{64}$ im Laboratorium zu Tübingen ausgeführt.

und Nitrobenzol. Das braune Pulver wurde in Alkohol aufgelöst, das Benzidin aus der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden und das Azobenzid rein erhalten in Gestalt von rothen rhombischen Blättchen. Schmelzpunkt 65°.

0,2742 Grm. Substanz gaben 0,7941 $\ddot{C}O_2$ oder $C$ = 0,216572 Grm. und 0,1527 $H\ddot{O}$ oder $H$ = 0,016966 Grm.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 144 | 79,12 | 78,98 |
| $H_{10}$ | 10 | 5,49 | 6,18 |
| $N_2$ | 28 | 15,39 | — |
| | 182 | 100,00. | |

Der letzte weifse Niederschlag besteht aus Benzidin. Benzidin wurde aus der alkoholischen Lösung durch Schwefelsäure ausgefällt, das schwefelsaure Salz in kochendem schwachem Ammoniak gelöst. Beim Erkalten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich das reine Benzidin in Gestalt von silberweifsen Schuppen aus.

0,2794 Grm. Substanz gaben 0,7962 $\ddot{C}O_2$ oder $C$ = 0,217145 Grm. und 0,1750 $H\ddot{O}$ oder $H$ = 0,019444 Grm.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 144 | 78,26 | 77,72 |
| $H_{12}$ | 12 | 6,52 | 6,95 |
| $N_2$ | 28 | 15,22 | — |
| | 184 | 100,00. | |

Es wurde ferner die Einwirkung von Natriumamalgam auf Mono- und Dinitroazobenzid versucht, aber kein zur Untersuchung taugliches Product erhalten. Nur ist zu bemerken, dafs bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Essigsäure angesäuerte oder alkalische alkoholische Lösung von Mononitroazobenzid eine violette Färbung entsteht, welche bei Dinitroazobenzid nur in alkalischer Lösung sichtbar ist.

Die directe Addition von Wasserstoff zu Azobenzid machte es wahrscheinlich, dafs auch Brom oder Jod sich

zu diesem Körper addiren werden. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Bei dem Vermischen von Brom mit Azobenzid läfst sich sogleich eine starke Erwärkung bemerken, so dafs es nothwendig ist, die Reaction durch Abkühlung zu mäfsigen. Das Azobenzid löst sich in Brom, ohne dafs dabei eine Bromwasserstoffentwickelung stattfindet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Wenn man die Reaction nicht durch Abkühlung mäfsigt, so erwärmt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, dann plötzlich findet eine starke Gasentwickelung statt und es bleibt eine harzige, aus Alkohol unkrystallisirbare Masse. — Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung in Gestalt von kleinen schwach gelben, goldglänzenden Nadeln erhalten. Aus der Mutterlauge scheidet sich ziemlich viel unverändertes Azobenzid aus, trotzdem dafs Brom in Ueberschufs vorhanden war.

Die Brombestimmung wurde zuerst mit Natriumamalgam versucht. 0,4355 Grm. Substanz wurden in Alkohol suspendirt und zu dieser mit Essigsäure angesäuerten und erwärmten Flüssigkeit wurde Natriumamalgam zugesetzt; die Substanz löste sich nach einiger Zeit dabei vollständig auf und die Flüssigkeit fing an sich zu entfärben. Eine vollständige Entfärbung läfst sich aber nicht erreichen, sogar nicht nach einer lange andauernden Einwirkung von Natriumamalgam. Die schwach gelbliche Flüssigkeit setzte bei Zusatz von Wasser schwach gelbe krystallinische Flocken ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab bei Zusatz von Silberlösung nur 0,3255 AgBr, oder Br = 0,138540, d. h. 31,80 pC. — Die Einwirkung von Brom auf Azobenzid konnte in einer directen Addition oder in einer Substitution von Wasserstoff bestehen. Die Additions- und Substitutionsproducte sollen folgende procentische Zusammensetzung haben:

| Additionsproduct | | Substitutionsproduct | |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 42,10 | $C_{12}$ | 42,35 |
| $H_{10}$ | 2,92 | $H_8$ | 2,34 |
| $N_2$ | 8,20 | $N_2$ | 8,24 |
| $Br_2$ | 46,78 | $Br_2$ | 47,06. |

Obige Brombestimmung stimmt mit keiner der beiden Formeln. Das Bromproduct war also nicht vollständig durch Natriumamalgam zersetzt, doch hatte sich Benzidin hierbei gebildet. — Die Brombestimmung durch Verbrennung mit Kalk gab folgende Resultate :

0,1631 Grm. Substanz gaben 0,1784 AgBr oder Br = 0,075915, d. h. 46,55 pC.,

was sehr gut mit der procentischen Zusammensetzung des Bibrombenzidins stimmt.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd lieferte Folgendes :

0,2780 Grm. Substanz gaben 0,4298 $CO_2$ oder $\dot{C}$ = 0,117218 Grm. und 0,0679 HO oder H = 0,007544 Grm.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_{12}$ | 42,10 | 42,16 |
| $H_{10}$ | 2,92 | 2,71 |
| $N_2$ | 8,20 | — |
| $Br_2$ | 46,78 | 46,55. |

Zwei andere Analysen, bei welchen der Kohlenstoff, wegen zu kleiner Mengen des angewandten metallischen Kupfers, immer zu hoch ausfiel, ergaben 2,95 und 3,19 pC. Wasserstoff.

Das erhaltene Bibrombenzidin ist ziemlich schwerlöslich in Alkohol. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Gestalt von schwach gelben goldglänzenden Nadeln aus, welche beim Erwärmen schmelzen (ungefähr bei 205°), und sublimirt sich in Gestalt von irisirenden schwach gelben, ziemlich grofsen Nadeln. In Aether ist das Product auch schwer löslich. Die concentrirte Schwefelsäure löst es beim

Erwärmen mit rother Farbe, die Lösung scheidet beim Zusatz von Wasser hellbraune Flocken ab.

Starke Salpetersäure (von 1,42 spec. Gewicht) löst es beim Erwärmen vollkommen auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten strohgelbe Nadeln ab. Die Krystalle wurden zuerst mit Salpetersäure und dann mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer verbrannt.

0,2193 Grm. Substanz gaben 0,3040 Kohlensäure und 0,0437 Wasser.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen gut mit der procentischen Zusammensetzung des Mononitrobibrombenzidins:

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 144 | 37,21 | 37,80 |
| $H_9$ | 9 | 2,33 | 2,21 |
| $N_3$ | 42 | 10,85 | — |
| $Br_2$ | 160 | 41,34 | — |
| $O_2$ | 32 | 8,27 | — |
| | 387 | 100,00. | |

Der erhaltene Körper hat die Gestalt von ziemlich langen strohgelben Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Erwärmen schmelzen die Krystalle zuerst (ungefähr bei 159°) zu einer Flüssigkeit, die bald in's Sieden geräth und bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidet.

Es wurde versucht, die Mono- und Dinitrosubstitute des Bibrombenzidins aus Mono- und Dinitroazobenzid darzustellen, aber es zeigte sich, dafs Brom unter den gewöhnlichen Bedingungen sich nicht mit nitrirtem Azobenzid verbindet.

# Ueber einige Derivate des Benzoïns;

von Dr. *Julius Erdmann.*

Durch die Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Benzoïn wurde von Laurent ein Gemenge verschiedener Körper erhalten, unter denen er das Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ isolirte. Beim längeren Stehen mit wässerigem Ammoniak erhielt der genannte Chemiker aus dem Benzoïn das Benzoïnamid $C_{42}H_{36}N_4$.

Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Derivate liegt in der Trennung der mannigfaltigen, zum gröfsten Theil indifferenten Producte, welche durch das Ammoniak aus dem Benzoïn erzeugt werden. Namentlich trifft das eben Gesagte zu bei der Behandlung des Benzoïns mit weingeistigem Ammoniak, wobei ein Gemenge schwer zu trennender Substanzen entsteht, und es demzufolge Laurent nur gelang, das Benzoïnam rein darzustellen, dessen Formel jedoch von mancher Seite in Zweifel gezogen wurde.

Von der Idee ausgehend, dafs durch eine energische Einwirkung des Ammoniaks auf das Benzoïn vielleicht nur wenig intermediäre Producte auftreten würden, dagegen hauptsächlich ein bestimmtes Endproduct der gegenseitigen Zersetzung zu erzielen sei, behandelte ich das Benzoïn in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Ammoniak. Bevor ich die Resultate dieses Versuches mittheile, erwähne ich nebenher noch etwas über die Anfertigung des Benzoïns.

Frisch destillirtes *blausäurehaltiges* Bittermandelöl gab mit einem gleichen Volumen weingeistigem Kali vermischt kein Benzoïn, sondern benzoësaures Kali und Benzalkohol, es verhielt sich demnach wie ein *blausäurefreies* Oel. Aus einem anderen Theile desselben Oels erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser im Wasserbade das

Benzoïn vermischt mit einem unzersetzten Theil Bittermandelöl. Das nicht umgewandelte Oel mit dem von der ersten Darstellung restirenden Barytwasser abermals einige Stunden im Wasserbade erhitzt gab noch mehr Benzoïn.

Wodurch dieses Verhalten des Bittermandelöls, mit weingeistigem Kali kein Benzoïn zu liefern, bedingt ist, ist vorläufig nicht zu erklären, jedoch scheint mir nach dem Vorstehenden die Methode mit Barytwasser sicherer zu sein.

Zur Ausführung des oben angegebenen Versuches ist folgender Gang eingeschlagen :

Das aus Alkohol umkrystallisirte reine Benzoïn wurde mit dem doppelten Volumen weingeistigen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren etwa 4 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf von einigen Stunden schieden sich in der goldgelb gefärbten Flüssigkeit seidenglänzende Nadeln aus, die nach Beendigung der Operation und nach dem Erkalten des Röhreninhaltes auf einem Filter gesammelt wurden. Die gelbe Mutterlauge entfernt man zweckmäfsig von den Krystallen zunächst durch Auswaschen mit weingeistigem Ammoniak, dann mit Alkohol, und bleiben die auf diese Weise gereinigten Nadeln auf dem Filter rein weifs zurück. Kocht man sie mit siedendem Alkohol aus, so löst sich ein kleiner Theil derselben auf, dagegen bleibt der gröfste Theil auch nach dem Auskochen mit grofsen Mengen Alkohol ungelöst. Die in den zugeschmolzenen Röhren sich ausscheidende Krystallmasse besteht demnach aus zwei Verbindungen, aus einer in siedendem Alkohol löslichen, wahrscheinlich Lophin, und einer darin unlöslichen.

Die durch anhaltendes wiederholtes Auskochen mit Alkohol zurückbleibenden schneeweifsen Krystalle zeigten bei 110° C. getrocknet die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2O$, und wurde durch die folgende Analyse Laurent's Benzoïnam bestätigt.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,803 Kohlensäure und 0,143 Wasser.
0,20375 Grm. Substanz lieferten 0,218 Platinsalmiak.

| | Theorie | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{28}$ | 336 | 83,16 | 82,95 |
| $H_{24}$ | 24 | 5,94 | 6,01 |
| $N_2$ | 28 | 6,93 | 6,68 |
| O | 16 | 3,96 | 4,36 |
| | 404 | 99,99 | 100,00. |

Das Benzoïnam krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich sind. Beim gelinden Erhitzen im Röhrchen färbt es sich unter Schmelzen gelb, entwickelt zuerst Bittermandelöl, dann ein wohlriechendes Oel, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt sich das Benzoïnam unter Zersetzung und Zurücklassung einer geringen Spur Kohle, wobei sich zunächst ein ölförmiges Destillat zeigt, welches sehr bald krystallinisch erstarrt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst und durch Zusatz von Wasser scheiden sich weifse Flocken aus. In salzsäurehaltigem Weingeist ist es löslich, aus welcher Lösung es durch Ammoniak wieder ausgeschieden wird. Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung mit Platinchlorid und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich ein weifsgelbes Platindoppelsalz aus. Mit wässeriger concentrirter Salzsäure gekocht löst sich eine Spur Benzoïnam auf, die Hauptmenge bleibt als roth gefärbter Körper ungelöst zurück. Durch heifse Salpetersäure wird das Benzoïnam zersetzt. Im Luftbade bis zu 110° C. erhitzt bleibt der Körper unverändert, erhitzt man über 120° C., so tritt Bittermandelöl aus und es bleibt Amarin zurück, welches, fast gleichzeitig mit der Entbindung des Benzaldehyds, ein wohlriechendes Oel entwickelt und nach und nach in Lophin übergeht.

Das ungefähr 3 bis 4 Stunden hindurch im Luftbade auf 170° C. erhitzte Benzoïnam lieferte der Elementaranalyse unterworfen die Formel des Lophins $C_{21}H_{16}N_2$.

0,1975 Grm. Substanz gaben 0,6165 Kohlensäure und 0,0985 Wasser.

| | Theorie | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{21}$ | 252 | 85,13 | 85,12 |
| $H_{16}$ | 16 | 5,41 | 5,54 |
| $N_2$ | 28 | 9,46 | — |
| | 296 | 100,00. | |

Die Spaltung des Benzoïnams in Bittermandelöl und Amarin geschieht nach folgender einfachen Gleichung :

$$\underset{\text{Benzoïnam}}{C_{28}H_{24}N_2O} = \underset{\text{Amarin}}{C_{21}H_{18}N_2} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O}$$

Nach dieser Zersetzung kann man das Benzoïnam besser als Benzaldehydamarin bezeichnen, weil durch diesen Namen die Constitution der Verbindung ausgedrückt wird, die sich in folgender Weise typisch formuliren läfst :

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{18} \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

Die Entstehung des Benzaldehydamarins aus Benzoïn und Ammoniak wird durch die nachstehende Proportion erklärt :

$$\underset{\text{Benzoïn}}{2\,C_{14}H_{12}O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Benzaldehydamarin.}}{C_{28}H_{24}N_2O} + 3\,H_2O$$

Die Mutterlauge vom Benzaldehydamarin wurde der spontanen Verdunstung überlassen und schied sich darin nach dem Verflüchtigen des Ammoniaks eine gelbe Krystallmasse aus. Sie wurde von der überstehenden Flüssigkeit gesondert und zwischen Papier geprefst. Kocht man dieses Gemenge verschiedener Verbindungen mit siedendem Alkohol aus, so bleibt ein citronengelbes Pulver zurück. Um dieses zur Analyse genügend zu reinigen, behandelt man es so lange mit siedendem Alkohol, bis unter dem Mikroscop keine fremdartigen Krystalle mehr zu entdecken sind und der abfiltrirte Alkohol nach dem Erkalten keine Nadeln mehr absetzt. Die Menge dieser Verbindung ist im Verhältnifs zu den übrigen Producten nur gering.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bis zu 110° C. im Luftbade erhitzt kein Wasser und lieferte der Analyse unterworfen die empirische Formel $C_{14}H_{11}N$.

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,495 Kohlensäure und 0,078 Wasser.
0,18 Grm. Substanz gaben 0,201 Platinsalmiak.

| | Theorie | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 168 | 87,05 | 87,31 |
| $H_{11}$ | 11 | 5,69 | 5,61 |
| N | 14 | 7,25 | 6,97 |
| | 193 | 99,99 | 99,89. |

Die bei 100° C. getrocknete Substanz bildet ein gelbweifses Pulver von mikroscopischen Krystallen. Sie ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird sie mit blutrother Farbe gelöst und beim Verdünnen mit Wasser in weifsen Flocken gefällt. In salzsäurehaltigem Weingeist ist sie unlöslich. Mit Natronkalk erhitzt sublimirt daraus eine kleine Menge eines gelben krystallinischen Körpers, der sich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure als ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen herausstellt. Ein Theil der Krystalle löst sich in dieser Säure mit prächtig tiefblauer, ein anderer Theil dagegen mit schön violettrother Farbe auf. Mit kalter Salpetersäure übergossen tritt keine Veränderung des Körpers ein. In siedender Salpetersäure ist er unlöslich und wird nicht angegriffen. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zu einem klaren Liquidum und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen im Probirröhrchen verflüchtigt sie sich unter Absetzung von etwas Kohle, indem das ölförmige Destillat an dem kälteren Theile des Röhrchens wieder zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Entstehung des Körpers aus dem Benzoïn läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}N + 2\,H_2O.$$

Dieses neue Derivat des Benzoïns läfst sich als Benzoïnimid betrachten und seine rationelle Formel kann durch folgenden Typus dargestellt werden :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Benzoïnimid steht in naher Beziehung zu dem Dibenzoylimid, welches Robson untersucht hat. (Diese Annalen LXXXI, 122.) Er erhielt die letztgenannte Verbindung durch Einleiten von Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl. Die bei dieser Operation resultirenden Producte wurden mehrere Stunden mit Kali gekocht, bis sie eine bröckliche Masse bildeten, und schliefslich mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei das Dibenzoylimid als ein gelbliches, aus federartigen, glänzenden Krystallen bestehendes Pulver ungelöst blieb.

Das Dibenzoylimid unterscheidet sich vom Benzoïnimid durch ein Molecul Wasser :

| $C_{14}H_{13}NO$ ; | $C_{14}H_{11}N$ |
|---|---|
| Dibenzoylimid | Benzoïnimid. |

Im Hinblick auf die directe Synthese des Benzoïnimids aus Benzoïn und Ammoniak ist es denkbar, dafs bei der Einwirkung des Ammoniaks auf blausäurehaltiges Bittermandelöl zunächst das polymere Benzoïn entsteht und dann aus diesem durch Wechselwirkung mit Ammoniak ein Molecul Wasser austritt, indem sich durch Eintreten von NH das Dibenzoylimid bildet, während bei der Bildung des Benzoïnimids zwei Molecule Wasser austreten :

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = \underset{\text{Dibenzoylimid.}}{C_{14}H_{13}NO} + H_2O$$

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = \underset{\text{Benzoïnimid.}}{C_{14}H_{11}N} + 2\,H_2O$$

Die durch Auskochen des Benzoïnimids gewonnene Lösung der übrigen Producte setzt beim Verdunsten noch etwas gelb gefärbte Krystallnadeln ab. Beim Behandeln mit sieden-

dem Alkohol lösen sich dieselben, wobei eine Spur Benzoïnimid nebst einer geringen Menge einer körnigen Verbindung zurückbleibt. Nachdem die Nadeln aus der alkoholischen Lösung krystallisirt, wurden sie mit weingeistigem Ammoniak von dem anhängenden harzartigen Product befreit und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man schöne sternförmig gruppirte Nadeln, die aber, wie die mikroscopische Untersuchung zeigt, noch von einer kleinen Menge einer körnigen Verbindung verunreinigt sind. Zweckmäfsig kann man die leichten Nadeln von den schweren Körnern mit etwas Aether abschlämmen, oder mit salzsäurehaltigem Weingeist ausziehen, wobei ebenfalls die Körner zurückbleiben. Aus der salzsauren alkoholischen Lösung werden nach Zusatz von Ammoniak die Nadeln wieder abgeschieden. Die nadelförmige Verbindung ergab bei 100° C. getrocknet nach der Analyse die Formel des Lophins $C_{21}H_{16}N_2$.

0,1385 Grm. Substanz lieferten 0,433 Kohlensäure und 0,072 Wasser.
0,1365 Grm. Substanz lieferten 0,201 Platinsalmiak.

| | Theorie | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{21}$ | 252 | 85,13 | 85,26 |
| $H_{16}$ | 16 | 5,41 | 5,77 |
| $N_2$ | 28 | 9,46 | 9,19 |
| | 296 | 100,00 | 100,22. |

Was die Entstehung des Lophins anbetrifft, so kann man annehmen, dafs durch das Ammoniak aus dem Benzoïn als erstes Derivat Amarin gebildet wird und dann aus diesem das Lophin hervorgeht.

$$\underset{\text{Benzoïn}}{3\,C_{14}H_{12}O_2} + 4\,NH_3 = \underset{\text{Amarin.}}{2\,C_{21}H_{18}N_2} + 6\,H_2O$$

Die Mutterlauge des Benzoïnimids, die von dem sich ausscheidenden Benzoïnimid und Lophin abfiltrirt wurde, gab beim Verdunsten im Wasserbade noch mehr Lophin und ein harzartiges, nach Bittermandelöl riechendes Product.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Arbeit zusammen, so wurden als Hauptproducte Benzaldehydamarin, Lophin und ein Harz durch die Einwirkung des Ammoniaks aus dem Benzoïn erhalten, während in sehr zurücktretenden Mengen Benzoïnimid und eine körnige Verbindung gebildet wurden.

Hannover, im April 1865.

---

# Beiträge zur Kenntnifs der Cerit- und Gadolinit-Metalle;

von *Marc Delafontaine* *).

## II.

### *Ueber das Terbin und die Yttererde.*

Die nach der in der vorhergehenden Abhandlung **) beschriebenen Abscheidung des Erbins bleibenden Erden halten noch eine kleine Menge des letzteren zurück, von welcher sie soweit als möglich zu befreien sind. Es gelingt dieses ziemlich gut durch eine neue Reihe fractionirter Fällungen, welchen man dann methodisch durchgeführte Lösung in einer verdünnten Säure und zuletzt die Anwendung von schwefelsaurem Kali folgen läfst. Diese Scheidungsmethode ist keine ganz strenge, weil das schwefelsaure Erbin-Kali in einer, schwefelsaures Kali enthaltenden Flüssigkeit doch etwas löslich ist; indessen kann der in dem Gemische bleibende Erbingehalt auf diese Weise auf weniger als $^1/_2$ pC.

*) Aus den Archives des sciences physiques et naturelles T. XXII (Januar 1865) mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 99.

(auf 3 bis 4 Tausendtheile) herabgemindert werden. — Ich habe auch versucht, an der Stelle der Fällungen mit zweifach-oxalsaurem Kali das in neuester Zeit von Deville und Damour für die relative Bestimmung des im Parisit enthaltenen Lanthans und Didyms vorgeschlagene Verfahren *) anzuwenden. Bei Befolgung aller von diesen Chemikern gegebenen Vorschriften erhält man einerseits das Erbin mit einer kleinen Menge der ihm verwandten Erden in der Form von unlöslichem basischem salpetersaurem Salz, während der gröfsere Theil der Yttererde und des Terbins in Lösung bleibt. Nach dem Auswaschen des basischen salpetersauren Salzes, bis es durch das Filter zu gehen beginnt, mufs man es glühen, es zu oxalsaurem Doppelsalz umwandeln, und dann dieses mit Wasser behandeln, welches mit $^1/_{50}$ Schwefelsäure angesäuert ist, wo die beiden anderen Basen gelöst werden und das Erbin hinreichend rein ungelöst bleibt. Die auf diese Art erhaltenen Resultate sind eher etwas weniger genau, als die nach dem früheren Verfahren zu erlangenden, aber dafür spart man viel Zeit.

Die auf die eine oder die andere Art gereinigte Yttererde giebt, wenn in einer Säure gelöst und mit zweifach-oxalsaurem Kali fractionirt gefällt, Niederschläge, welche in verdünnter Schwefelsäure ungleich löslich sind; die am Leichtesten sich lösenden enthalten die Yttererde, und die anderen das Terbin. Werden diese beiden Erden auf diese Art gleichsam im Groben geschieden, dann jede für sich wieder aufgelöst und abermals fractionirten Fällungen unterworfen, so läfst sich jede hinlänglich rein von der anderen erhalten, dafs man ihre unterscheidenden Merkmale untersuchen kann.

Das Terbinhydrat bildet einen gallertigen weifsen Niederschlag, welcher diese Farbe auch bei dem Trocknen be-

*) Compt. rend. LIX, 270.

hält aber nach starkem Glühen gelb wird. Im wasserfreien Zustand und je nach der Art wie sie dargestellt wurde, zeigt diese Erde dieselben Verschiedenheiten in der Farbe, wie das Erbin, jedoch mit weniger dunklen Nuancen. Diese Färbung muſs ihr eigenthümlich zugehören; die Anwesenheit einer Spur Erbin, von welcher sie zu befreien es fast unmöglich ist, genügt nicht sie zu erklären.

Wird das Terbin während einiger Zeit zum Weifsglühen, oder auch in einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoffgas zum beginnenden Rothglühen erhitzt, so nimmt es, ganz wie das Erbin, eine milchweifse Farbe an; die im letzteren Falle gebildete Menge Wasser ist kaum bestimmbar. Seine Salze sind gewöhnlich in's Amethystrothe ziehend gefärbt, welche Färbung fast immer auch noch nach dem Auflösen fortdauert; diese Färbung findet sich in geringerem Grade bei den festen Salzen des Erbins und in noch geringerem bei denen der Yttererde.

Das verdünnte salpetersaure Terbin ist rosenroth; es wird bei dem Concentriren immer dunkler gefärbt, ohne jedoch einen Stich in's Violette anzunehmen, wie es bei dem salpetersauren Didym der Fall ist. Bei vorsichtigem langsamem Erhitzen verliert es seinen ganzen Wassergehalt; es schmilzt dann zu einem Glase, welches die Färbung noch behält, und zersetzt sich endlich, gegen 500°, unter Hinterlassung eines basischen Salzes, aus welchem durch noch stärkere Erhitzung die ganze Menge der Säure ausgetrieben wird.

Die Terbinsalze zeigen, wenn sie nicht in allzu verdünnter Lösung sind, im Spectroscop mindestens zwei Absorptionsstreifen von gleicher Intensität: einer tritt im Gelb nahe bei D und der andere im Grün auf; sie fallen mit zwei Streifen des Didyms zusammen, aber bei gleicher Concen-

tration sind sie weniger breit (vgl. die III. Abtheilung, und Fig. 2 auf Tafel II).

Selbst nach starkem Erhitzen verbindet sich das Terbin leicht mit den Säuren, unter Bildung von Verbindungen, welche süfslich und adstringirend schmecken; es ist eine stärkere Base als das Didymoxyd; es treibt das Ammoniak aus den Salzen desselben schon in der Kälte, aber namentlich beim Erwärmen aus.

Es giebt meines Wissens kein Mittel, um constatiren zu können, bis zu welchem Punkte Terbin von Yttererde befreit ist; aber läfst man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von yttererdehaltigem schwefelsaurem Terbin in gelinder Wärme sehr langsam eindunsten, so ergeben die nach einander sich abscheidenden Krystalle ein mehr und mehr abnehmendes Atomgewicht, bis sie endlich aus fast reiner schwefelsaurer Yttererde bestehen. Von dieser Thatsache ausgehend habe ich oben als typisches Terbin dasjenige betrachtet und beschrieben, dessen schwefelsaures Salz bei seiner zu drei Portionen fractionirten Krystallisation Producte von gleicher Zusammensetzung giebt.

Neuere Versuche haben mir gezeigt, dafs das Atomgewicht des Terbins unter die aus meinen früheren Analysen abgeleitete Zahl 571 zu erniedrigen ist; es ist indessen doch noch gröfser als das der Yttererde.

Das Terbin nähert sich in seiner Farbe dem reinen Ceroxydoxyd; aber es unterscheidet sich von dem letzteren dadurch, dafs es sich mit Leichtigkeit selbst in verdünnten Säuren löst, durch seine Reactionen vor dem Löthrohr, durch die Farbe seiner Salze und endlich durch sein Absorptionsspectrum.

Die Terbinsalze kommen den Didymsalzen in der Farbe und bezüglich der dunkeln Streifen nahe; sie unterscheiden sich von ihnen durch die Farbe und das Aequivalentgewicht

der darin enthaltenen Base und durch die Abwesenheit von sieben für das Didym characteristischen Streifen.

Das Terbin kann leicht mit dem Erbin verwechselt werden; aber die Spectren lassen in sehr deutlicher Weise diese beiden Erden als verschieden erkennen.

Alles zusammen genommen: ich glaube, dafs die Existenz des Terbins als einer eigenthümlichen Erde genügend festgestellt ist; ihre Zusammensetzung, wie sie aus dem Isomorphismus des schwefelsauren Terbins mit dem schwefelsauren Didym abgeleitet ist, wird dann durch TrO ausgedrückt, da dem Terbium das Zeichen Tr beizulegen ist und (wegen des Tellurs) nicht Te, wie diefs einige Lehrbücher irriger Weise angeben.

Nach Mosander's Meinung sollte das Terbin weifs sein, aber er scheint es immer gelb erhalten zu haben; das unterscheidende Kennzeichen für diese Erde war in seinen Augen die Eigenschaft des schwefelsauren Salzes derselben, bei + 50° C. zu verwittern. Ich kann die Richtigkeit dieser Angabe nicht bestätigen; das schwefelsaure Terbin schien mir nicht geneigter zum Verwittern, als die schwefelsaure Yttererde; vielleicht haben wir Salze mit verschiedenem Wassergehalt unter den Händen gehabt, was mir um so wahrscheinlicher ist, da ich einmal undeutliche Krystalle erhielt, die zwischen Fliefspapier zu Mehl zerfielen und deren Zusammensetzung der Formel $TrO, SO_3 + 3aq.$ entsprach. — Wie bereits angeführt, betrachtet Berlin das Terbin nur als ein Gemenge von Erbin und Yttererde; die von mir in dem Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen scheinen mir nicht mit dieser Ansicht vereinbar zu sein; für Bahr scheint die Frage über die Nichtexistenz des Terbins nicht ganz entschieden zu sein.

*Yttererde.* — Ordnet man die Erden dieser Gruppe nach ihrer Stärke, so nimmt die Yttererde den ersten Platz ein.

Die Angabe in meiner vorhergehenden Abhandlung, dafs diese Erde eine sehr blafsgelbe Farbe habe, beruhte darauf, dafs ich dieselbe nicht hinreichend gereinigt hatte; im wasserfreien wie im wasserhaltigen Zustand ist die Yttererde, wie die beiden anderen Erden, vollkommen weifs *). Sie vereinigt sich leicht mit Kohlensäure, zersetzt die Ammoniaksalze, verbindet sich mit allen Säuren, unter Wärmeentwickelung wenn dieselben concentrirt sind, und giebt süfs schmeckende Auflösungen. Ihre Salze zeigen kein Absorptionsspectrum.

Ihre weifse Farbe kann sie nur mit dem Lanthanoxyd verwechseln lassen. Am Besten wird man diese beiden Basen durch die Krystallform und die procentische Zusammensetzung ihres einfachen schwefelsauren Salzes unterscheiden; aufserdem ist das schwefelsaure Yttererde-Kali löslich in reinem Wasser und mehr noch in Wasser, welches schwefelsaures Kali enthält, was für das Lanthansalz nicht der Fall ist.

*Quantitative Bestimmung der Erden des Gadolinits.* — Bei der Analyse der Doppelsalze von fixem Alkali und Yttererde (oder Erbin oder Terbin) verfährt man zur quantitativen Bestimmung der Erde am Besten in der Art, dafs man sie, unter Beachtung aller in Rose's analytischer Chemie empfohlenen Vorsichtsmafsregeln, mit Aetzkali ausfällt. Ist das Salz ein einfaches oder nur mit einem Ammoniaksalz zusammen, so ist es vorzuziehen, in der Kälte unter Anwendung von oxalsaurem Ammoniak an der Stelle des Kali's zu operiren; die Flüssigkeiten müssen, wegen der sehr merklichen Löslichkeit der oxalsauren Salze dieser Erden in verdünnten Säuren, so neutral als möglich sein. Der, obgleich sehr fein

*) Mit Unrecht betrachtet Popp die weifse Farbe der Yttererde als etwas Zufälliges und als auf einer Beimischung von Alkali oder Kalk beruhend.

zertheilte, Niederschlag vereinigt sich sehr gut und läfst sich leicht auswaschen; er geht gern durch das Filter, wenn man 1 oder 2mal Wasser aufgegossen hat, aber man vermeidet das durch Zusatz einer kleinen Menge von salpetersaurem oder salzsaurem Ammoniak. Man mufs das Glühen in einem offenen Tiegel vornehmen, weil alle die oxalsauren Salze der Erden aus dieser Gruppe bei der Zersetzung unter Ausschlufs des Sauerstoffs kohlehaltige Verbindungen hinterlassen, wie man an der schwarzen Farbe der Rückstände erkennt; wenn nach einigen Minuten die Erde deutlich weifs oder gelb ist, setzt man den Deckel wieder auf und verstärkt die Hitze, um die letzten Mengen Kohlensäure auszutreiben. Für sehr genaue Untersuchungen mufs man den geringen Ueberschufs an Sauerstoff beseitigen, welchen die Erde zurückhält; es genügt dafür, einen Strom von Wasserstoffgas in gewöhnlicher Weise durch ein in den Deckel eingefügtes Rohr in den Tiegel zu leiten; die auf diese Art erhaltenen Resultate sind ganz genau.

Nachdem ich, wie ich glaube, die Existenz der drei eigenthümlichen Erden des Gadolinits mit Sicherheit nachgewiesen und so die schönen Resultate Mosander's bestätigt habe, bleibt mir nur noch übrig, mehrere Salze zu beschreiben, deren Untersuchung bald beendigt sein wird, und das Atomgewicht des Erbiums, Yttriums und Terbiums genauer zu bestimmen; es wird diefs der Gegenstand einer bald folgenden Abhandlung sein.

## III.

### *Ueber die Absorptionsspectren des Didyms, des Erbiums und des Terbiums.*

Das, zuerst von Gladstone beschriebene Absorptionsspectrum des Didyms ist den Chemikern wohlbekannt; nicht so die des Terbiums und des Erbiums. Bahr, welchem man

die Entdeckung derselben verdankt, hat darüber an die Academie der Wissenschaften zu Stockholm Mittheilung gemacht, welche sich aber in der Oefversigt af kongl. Vetenskaps-Akad. Förhandl. nur angezeigt findet.

Es schien mir Bequemlichkeit zu bieten, die genauere Beschreibung der drei Spectren zu vereinigen, deren Kenntnifs zur Unterscheidung des Erbins, des Terbins und des Didymoxyds so wichtig ist.

Eine *sehr verdünnte* Lösung von salpetersaurem Didym zeigt, in einer Dicke von 7 bis 8 Centim. untersucht, drei schwarze, wenig deutliche Streifen, welche ich in Figur 3 auf Tafel II mit *a*, *b*, *c* bezeichne. Dieses Spectrum fällt mit dem des Terbiums zusammen, und man könnte hiernach die Existenz des letzteren Metalls als eines eigenthümlichen bezweifeln; aber selbst das zu klarem Glase geschmolzene salpetersaure Terbin läfst keinen neuen Streifen auftreten und zeigt die anderen nur etwas breiter und viel schwärzer. Anders verhält sich das salpetersaure Didym: wenn ein Theil des Wassers durch Verdampfen verjagt ist, werden die drei oben erwähnten Streifen sehr dunkel und zugleich treten noch vier, mit *d*, *e*, *f* und *g* bezeichnete auf, so dafs das gewöhnliche Spectrum des Didyms entsteht; bei Anwendung sehr stark concentrirter Flüssigkeiten kann man auch noch die Linien *h*, *i*, und eine oder zwei schwierig zu unterscheidende im Violett beobachten. Das Erbium giebt gewöhnlich fünf Streifen und Linien, und acht wenn es in syrupdicker Lösung angewendet wird. Er *a* ist noch nach dem Verschwinden aller übrigen sichtbar (vgl. Fig. 1).

Wie ich bereits gesagt habe, ist das Terbium durch drei Streifen characterisirt, von welchen nur zwei sehr deutlich sind, während der dritte Tr *c* sich weniger gut unterscheidet*).

*) Vielleicht gehört dieser Streifen dem Terbium gar nicht an.

Bei der Bestimmung der Lage der Streifen mittelst einer so graduirten Scale, dafs auf dieser Na bei 27, Li *a* bei 10 und Tl bei 43 lag, habe ich gefunden

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Di *h* | bei | 9 | Tr *a* | bei | 30-32 | Er *f* | bei | 9 |
| *i* | „ | 19 | *b* | „ | 48-50 | *d* | „ | 14 |
| *a* | „ | 28-32 | *c* | „ | 85-89 | *g* | „ | 16 |
| *b* | „ | 48-50 | | | | *h* | „ | 42 |
| *d* | „ | 54-55 | | | | *e* | „ | 44 |
| *e* | „ | 66-67 | | | | *a* | „ | 48-50 |
| *g* | „ | 70 | | | | *b* | „ | 65 |
| *f* | „ | 73-75 | | | | *c* | „ | 85-90 |
| *c* | „ | 85-91 | | | | | | |

Noch weiter wird die Lage unbestimmt, aufser vielleicht die von *k* bei 107-110°.

Wie man sieht, sind zwei Streifen den drei Elementen gemeinsam (Di *b*, Tr *b*, Er *a* und Di *c*, Tr *c*, Er *c*), und Er *f* fällt mit Di *h* zusammen.

## IV.

### *Ueber die Kohlenstoff-Verbindungen der Ytter-Cer-Metalle.*

Zersetzt man in einem gefüllten und verschlossenen Tiegel, oder besser noch in einem von reinem und trocknem Wasserstoffgas durchströmenden Rohre ameisensaures oder oxalsaures Cer, so erhält man ein graulich-schwarzes Pulver, das sich in Berührung mit der Luft entzündet und wie Zunder verbrennt, wenn man es noch heifs auf ein Blatt Papier oder einen anderen schlechten Wärmeleiter schüttet. Läfst man das Pulver erst erkalten, so verändert es sich nicht mehr, und man kann es dann in einem offenen Gefäfse aufbewahren, ohne dafs sein äufseres Ansehen ein anderes wird. Digerirt man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt es langsam kleine geruchlose Gasblasen. Nach zwei bis drei Tagen enthält die Flüssigkeit eine gewisse Menge Cerchlorür, während ein reichlicher schwarzer dichter

Rückstand bleibt, welcher durch Mineralsäuren, selbst wenn sie concentrirt und heifs angewendet werden, kaum angegriffen wird; dieses Product ist eine Kohlenstoffverbindung nach bestimmten Verhältnissen, welche man durch die Formel $CeC_2$ ausdrücken kann, wenn auch der Kohlenstoffgehalt, in verschiedenen Präparaten um 2 bis 4 pC., etwas zu grofs sich ergab.

Diese Verbindung aus Kohlenstoff und Cer ist kein neuer Körper; Göbel erhielt sie früher aus dem ameisensauren Salz, Mosander und vor Kurzem Popp aus dem oxalsauren Salz, und Mosander hatte selbst eine genaue Analyse derselben ausgeführt; Göbel und Popp beschrieben sie als metallisches Cer.

Die ameisensauren Salze des Lanthans und Didyms, die oxalsauren Salze derselben Basen und die der Yttererde, des Erbins und des Terbins lassen auch bei ihrer Zersetzung Kohlenstoffverbindungen entstehen, welche mit der des Cers die gröfste Aehnlichkeit haben; doch scheinen sie durch Säuren etwas leichter angegriffen zu werden. Ich hatte oft in dem Verfolg meiner Untersuchungen Gelegenheit ihre Bildung zu beobachten, wenn ich mehrere Gramm oxalsaure Yttererde, oxalsaures Erbin und oxalsaures Terbin auf einmal in einem engen und tiefen Platintiegel glühte; ihre Anwesenheit ist unbequem, wenn die Erde wieder aufgelöst werden soll.

Die ameisensauren Salze *) kommen bei der Zersetzung in eine ganz ähnliche Bewegung, wie eine siedende Flüssigkeit, und sie entweichen durch die engsten Zwischenräume, wobei sie raketenartig verbrennen; dieser Umstand läfst es

*) Die Lehrbücher der Chemie nennen gewöhnlich das ameisensaure Blei als das wenigst lösliche ameisensaure Salz; indessen sind die ameisensauren Salze des Cers und namentlich des Lanthans und Didyms noch erheblich weniger löslich.

angemessener erscheinen, für die Darstellung der Kohlenstoffverbindungen von den oxalsauren Salzen auszugehen.

In einer besonderen Arbeit werde ich die verschiedenen Umstände kennen lehren, welche auf die hier hervorgehobene sonderbare Zersetzungsart der ameisensauren und der oxalsauren Salze Bezug haben; meine Versuche sind noch nicht so weit vorgeschritten, dafs ich diese Zersetzung durch eine Gleichung ausdrücken könnte.

## Ueber die Tantalmetalle;

von *C. W. Blomstrand.*

Soeben benachrichtigt, dafs Marignac die Tantalmetalle zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht hat, finde ich mich veranlafst, über die Resultate einer Arbeit, womit ich schon seit geraumer Zeit beschäftigt bin, in der gröfsten Kürze folgendes mitzutheilen.

Vor mehreren Jahren (1857) zufälligerweise mit der Säure des Euxenits einige Versuche anstellend, wurde ich auf ihr eigenthümliches Verhalten gegen Zink und Salzsäure, — die Flüssigkeit nimmt sehr schnell eine tief braunschwarze Färbung an — besonders aufmerksam. Weil doch die Unterniobsäure von Rose noch zu wenig bekannt war, liefs ich, ohne weitere Versuche anzustellen, die Frage über die Euxenitsäure liegen bleiben.

1860 theilte Nordenskiöld eine Untersuchung über die Euxenitsäure mit, wodurch ihre Verschiedenheit von den Säuren des Niobiums wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht wurde, z. B. wegen der Löslichkeit im caustischen Natron, der eben gedachten Reaction mit Zink u. s. w.

Dasselbe Jahr machte v. Kobell die Entdeckung des *Dianiums* in einer Art von Tamela-Tantalit, im Euxenit, Tyrit u. s. w. kund. Es war bekanntlich die leichte Reduction mit *Zinn* und Salzsäure zur *blauen* Flüssigkeit, wodurch die Selbstständigkeit des neuen Metalles bewiesen wurde.

Die Ansichten von Hermann der Kürze wegen übergehend, will ich nur die Resultate der vieljährigen und sorgfältigen Untersuchungen von H. Rose kürzlich erwähnen. Es ist nämlich die Auffassung der Tantalmetalle, wie sie überhaupt in der Wissenschaft anerkannt worden ist, beinahe ausschliefslich aus denselben hergeleitet.

Nach der Entdeckung des Niobiums 1844, seines schwerflüchtigen, weifsen Chlorids wegen besonders erkenntlich, und des durch die leichtere Flüchtigkeit und die gelbe Farbe des Chlorids ausgezeichneten Pelopiums 1846, folgten, wie Jedermann bekannt ist, 1853 die entscheidenden Beweise für die Identität der beiden Metalle. Die zwei Chloride und Säuren wurden zu Verbindungen des Niobiums auf verschiedenem Sättigungsgrade : $NbCl^2$, $Nb^2Cl^5$, $NbO^2$ (die frühere Pelopsäure), $Nb^2O^3$ (die frühere Niobsäure).

Weil doch die Säuren (resp. Chloride) sich ganz anders verhalten, als bei Verbindungen desselben Metalls zu erwarten wäre („ein Verhalten so eigenthümlich, dafs wir im ganzen Gebiete der Chemie kein analoges kennen". Pogg. Ann. XC, 471), so wurde durch die Namen *Niobsäure* und *Unterniobsäure*, statt Niobsäure und niobige Säure, angedeutet, dafs man sie, ungeachtet der Identität der früher angenommenen Metalle, doch wie Verbindungen von verschiedenen Radicalen aufzufassen genöthigt sei.

Es liegen in Pogg. Annal. (1844 bis 1863) über die Verbindungen des Tantals, des Niobs und des Unterniobs die vollständigen Untersuchungen vor.

Man nimmt also, aufser den zwei Säuren des Ilmeniums von Hermann, vier Säuren der Tantalmetalle an, nämlich:

| | |
|---|---|
| Tantalsäure | $TaO^3$ |
| Niobsäure | $NbO^2$ |
| Unterniobsäure | $Nb^2O^5$ |
| Diansäure | $DiO^2$, |

sammt den entsprechenden gelben Tantal- und Niobchloriden $TaCl^2$, $NbCl^2$ und dem weifsen Unterniobchloride $Nb^2Cl^3$. (Die Diansäure ist bezüglich des Verhaltens zum Chlor noch nicht näher untersucht.)

Das Aequivalent des Tantals ist nach den Untersuchungen von Rose 68,82, dasjenige von Niobium 48,82.

Was die natürlich vorkommenden Verbindungen betrifft, so enthalten sie nach Rose entweder Tantalsäure: die Tantalite und Yttrotantalite, oder Unterniobsäure: die Columbite, der Fergusonit, Samarskit u. s. w., während die Niobsäure nur künstlich aus dem gelben Chloride erhalten werden kann. Kobell scheint für jetzt in sämmtlichen Niobmineralien seine Diansäure suchen zu wollen, mit der, wie es scheint, alleinigen Ausnahme des Bodenmaiser Columbits, worin die normale Unterniobsäure auftreten soll.

Die Formel des *Tantalits* schreibt sich nach Rose $FeO, 2TaO^2$, dem künstlich dargestellten Natronsalze analog, gleichwie die *Columbit*formel $FeO, Nb^2O^5$ dem Natronsalze der Unterniobsäure entspricht.

Als ich meinerseits (1863) mit den Tantalmetallen zu arbeiten anfing, war meine einzige Absicht, die Frage über die Selbstständigkeit der Euxenitsäure, wo möglich, zu entscheiden. Ich fand aber bald, dafs ich die Untersuchung über das ganze Gebiet der tantalähnlichen Säuren ausdehnen mufste.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung, die sich bald genug ergaben, wurden der Naturforscherversammlung

in Stockholm im Juni 1863 vorgelegt, und findet sich die Mittheilung in den Verhandlungen derselben gedruckt.

Ueber die nach dem Tode des verewigten H. Rose das vorige Jahr fortgesetzte Arbeit wurde Anfangs December bei der Academie der Wissenschaften in Stockholm kurz berichtet. Nach einigen Wochen wird die vollständige Abhandlung über den Gegenstand in „Lund's Universitets-Års-skrift" fertig vorliegen.

Ich will für jetzt nur in gröfster Kürze aus derselben Folgendes als die wichtigsten Ergebnisse meiner Untersuchung vorläufig mittheilen.

Die *Tantalmetalle* sind ihrer Zahl nach die von Rose angenommenen zwei, nämlich *Tantal* und *Niobium*.

Von Säuren der Tantalmetalle existiren, meines Wissens, auch nur zwei, nämlich die normal zusammengesetzten 2- oder 4-atomigen *Tantal*säure $TaO^2$ und *Niob*säure $NbO^2$.

Eine selbstständige *Unterniobsäure* läfst sich eben so wenig annehmen, wie die *Diansäure* v. Kobell's, wie eine selbstständige *Euxenitsäure* oder wie die *Ilmensäuren* von Hermann.

Das *weifse Chlorid* oder das *Unterniobchlorid* $Nb^2Cl^3$ von Rose ist ein eigenthümliches *Oxychlorid* von Niobium, wahrscheinlich $Nb^4Cl^5O^3$.

Aus der unrichtigen Auffassung des weifsen Chlorids war die geltende Ansicht über das Niobium etwas nothwendig sich ergebendes.

Die *Unterniobsäure* von Rose ist die wahre Niobsäure, und in reinerem Zustande was v. Kobell *Diansäure* nannte. Mehrerentheils war sie doch von Tantalsäure mehr oder minder verunreinigt.

Was Rose als *Niobsäure* (die höhere Sauerstoffverbindung des Niobiums oder die frühere Pelopsäure) bezeichnete, war nur eine mit gröfserer Menge von Tantalsäure verun-

reinigte Niobsäure. Hermann war also in seinem vollen Rechte, wenn er in dem Bodenmaiser Columbit einen Gehalt an Tantalsäure auffinden wollte.

Theils in diesem Gehalt an Tantalsäure finden die widersprechenden und in vielerlei Hinsicht mifsgedeuteten *Reactionen* ihre natürliche Erklärung, theils in den nur zu wenig beachteten verschiedenen Modificationen der Niobsäure.

Das *Aequivalent* des Niobiums liegt in der Nähe von 40. Eine ganz scharfe Bestimmung ist mir noch nicht möglich gewesen.

Der schwierigste Theil meiner Arbeit war jedenfalls die Untersuchung der natürlich vorkommenden Niobverbindungen, wobei mir die früheren Analysen zum Theil wenig von Nutzen waren.

Ich bin bisher nur bei den Ferro-Verbindungen zu bestimmteren Resultaten gelangt.

Nach diesen zu urtheilen lassen die verschiedenen Tantalite und Columbite keine schärfere Abgrenzung zu. Ueberhaupt scheint sich ihre Zusammensetzung ausdrücken zu lassen durch die allgemeine Formel : $\dot{R}^2\ddot{R}^5$. Zwischen den eigentlichen Tantaliten $\dot{Fe}^2\ddot{Ta}^5$, z. B. aus Kimito, und den wahren Niobiten $\dot{Fe}^2\ddot{Nb}^5$, z. B. aus Grönland, lassen sich verschiedene Zwischenstufen annehmen, wo die Säuren gegenseitig sich vertreten. Eine wie es scheint häufiger vorkommende Abänderung, z. B. an den bekannten Fundorten von Bodenmais und Haddam, entspricht ziemlich genau der Formel $\dot{Fe}^2\ddot{Nb}^4\ddot{Ta}$. Man könnte diese bisher besonders untersuchten Columbite zum Unterschiede von den tantalfreien als Tantaloniobite bezeichnen.

Wegen der näheren Bestimmung der *Yttrotantalite* und *-niobite* sind mir bisher die besonderen Schwierigkeiten der Analyse, sowie die ungenügende Bekanntschaft mit mehreren der Bestandtheile sehr hindernd in den Weg getreten.

Jedenfalls kommt eine gegenseitige Vertretung der Säuren der Tantalmetalle auch bei diesen Mineralien sehr häufig vor. Besonders um die, wie es scheint, regelmäfsig eingehende *Zirkonsäure* etwas näher zu studiren und die endliche Entscheidung der Frage über das Yttrium abwartend, habe ich die Untersuchung der Yttrotantalmineralien bis auf Weiteres verschoben.

Ich werde die Auffassung der Tantalmetalle und ihrer Verbindungen, die ich oben kürzlich erwähnt habe, nächstens ausführlicher darlegen und durch analytische Gründe zu stützen suchen.

Lund, den 20. Mai 1865.

---

# Ueber die Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol und auf das Isopropyljodür;

von *C. Friedel* *).

Das Januarheft der Annalen der Chemie und Pharmacie enthält eine vorläufige Notiz von Linnemann, in welcher dieser Chemiker mittheilt, dafs er Brom auf den aus dem Aceton abgeleiteten Propylalkohol einwirken liefs und dafs er bei dieser Einwirkung Propylbromür, Bromoform und von dem Aceton sich ableitende bromhaltige Producte erhalten hat, welche er noch nicht näher beschreibt. Linnemann's Notiz enthält keine darauf bezügliche Angabe, wie er den zu seinen Versuchen angewendeten Alkohol gereinigt hat,

*) Compt. rend. LX, 346.

was doch für diese Untersuchung von der gröfsten Wichtigkeit ist, da die Einwirkung eine ganz andere sein kann bei Anwesenheit einer gewissen Menge Aceton oder selbst von Wasser, das durch die Oxydation des Isopropylalkohols zur Wiederbildung von Aceton beitragen kann. Ich habe geglaubt, diesen Versuch mit einem Isopropylalkohol wiederholen zu müssen, von dessen Reinheit ich überzeugt sein konnte; namentlich da ich keineswegs darauf verzichtet habe, den Isopropylalkohol, welchen ich kennen gelehrt habe und der mir den Typus einer eigenthümlichen Reihe von Alkoholen abzugeben scheint, weiter zu untersuchen. Wenn ich die bereits von mir unternommenen Versuche, unter welchen ich die über die Einwirkung des Broms und der Salpetersäure nennen will, noch nicht veröffentlicht habe, so hat dieſs seinen Grund darin, dafs es mir daran lag, eine grofse Menge Isopropylalkohol im vollkommen reinen Zustande darzustellen, durch Umwandlung des rohen Alkohols zu reinem Jodür, des letzteren zur Essigsäure-Verbindung, und durch Zersetzung dieser Verbindung mittelst Kali und wiederholte Destillation des in solcher Weise erhaltenen Alkohols über Natrium.

Das Brom wirkt auf kalt gehaltenen Isopropylalkohol sehr gelinde ein; man sieht etwas Rauch von Bromwasserstoffsäure sich entwickeln. Wenn die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Brom ziemlich stark gefärbt bleibt, so erwärmt man sie gelinde. Sie scheidet sich in diesem Augenblick in zwei Schichten, deren eine aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser besteht und aufserdem eine kleine Menge unangegriffen gebliebenen Isopropylalkohols enthält, welchen man mittelst kohlensauren Kali's und durch Destillation abscheiden kann. Die aus Bromverbindungen bestehende untere Schichte schied sich, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium der Destillation unterworfen, zu einem bei 60

bis 63° siedenden Product und einem Körper, welcher sich bei stärkerem Erhitzen schwärzt aber im leeren Raume überdestillirt werden kann und unter einem Druck von 2 Centimeter Quecksilberhöhe bei 130 bis 150° überging.

Die Analyse ergab, dafs die erstere Flüssigkeit *Isopropylbromür* ist, und dafs die zweite die Zusammensetzung eines Gemisches von dreifach- und von vierfach-gebromtem Aceton besitzt. Bromoform wurde nicht aufgefunden; dieser Körper, welcher bekanntlich bei der Einwirkung von Brom auf Aceton bei Gegenwart von Kali entsteht, konnte bei Linnemann's Versuch in Folge einer Oxydationswirkung sich bilden, wenn der bei diesem Versuch angewendete Alkohol Wasser und Aceton enthielt. Bei dem von mir ausgeführten Versuch blieb Isopropylalkohol unangegriffen; es hatte somit keine oxydirende Wirkung stattgefunden.

Das Brom wirkt also auf den Isopropylalkohol in der Art ein, dafs es ihm zunächst einfach 2 At. Wasserstoff entzieht, um es zu Aceton umzuwandeln. Das Aceton bemächtigt sich eines anderen Theils des Broms, um Substitutionsproducte zu bilden, und die frei gewordene Bromwasserstoffsäure wandelt einen Theil des Isopropylalkohols zu Isopropylbromür um:

$$6\,C_3H_8O + 8\,Br = C_3H_3Br_3O + 5\,C_3H_7Br + 5\,H_2O.$$

Diese Reaction ist analog derjenigen, welche bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Aethylalkohol vor sich geht. Bekanntlich bildet sich hierbei Chloral oder Bromal. Da nun das Aceton als das Aldehyd des Isopropylalkohols betrachtet werden kann, so entspricht das dreifach-gebromte Aceton genau dem Bromal.

Der Isopropylalkohol nähert sich hiermit den eigentlichen Alkoholen und entfernt sich zugleich von den Kohlenwasserstoff-Hydraten oder Pseudo-Alkoholen, welche, wie diefs Wurtz gezeigt hat, durch Brom hauptsächlich zu Brom-

lauge auf und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus. Die Gegenwart kleiner Mengen von organischer Substanz in der Natronlauge bewirkt hierbei, dafs das sich abscheidende Chlorthallium nicht ganz weifs, sondern grau gefärbt erscheint.

In der That wird das Thallium in seinen alkalischen Lösungen durch organische Substanzen leicht reducirt; kocht man die alkalische Lösung des Chlorthalliums mit Trauben- oder Milchzucker, so scheidet sich metallisches Thallium als graues Pulver ab, welches durch Zusammenpressen in compacten metallischen Stücken erhalten wird. Auch die mit überschüssiger Natronlauge versetzte Auflösung von Zinnchlorür reducirt beim Kochen die alkalische Thalliumlösung und scheidet schwammartiges metallisches Thallium ab. Es gelang mir jedoch nicht, weder durch Traubenzucker noch durch Zinnoxydul, in alkalischer Lösung sämmtliches Thallium zu fällen, sondern selbst nach langem Kochen blieb etwas Thallium in Lösung.

Die Verbindungen des Thalliumoxyds (TlO) mit Säuren sind schon grofsentheils genauer untersucht worden, während von den Verbindungen des Thalliumhyperoxyds ($TlO_3$) nur angegeben wird, dafs sie sehr hygroscopisch und leicht zersetzbar seien. Ich habe daher einige dieser Salze dargestellt und einer näheren Prüfung unterworfen.

Das Thalliumhyperoxyd stellte ich durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natron zu einer Lösung von Thalliumchlorür in kohlensaurem Natron dar. Vermischt man beide Lösungen in der Kälte, so entsteht allmälig ein brauner Niederschlag von Thalliumhyperoxyd, der sich langsam absetzt und durch Decantiren ausgewaschen werden kann. Versetzt man aber eine kochend gesättigte Lösung von Thalliumchlorür in kohlensaurem Natron mit unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich sogleich ein dunkelbrauner, dem Bleihyper-

oxyd ähnlicher Niederschlag aus, der indessen leicht eine kleine Menge von Thalliumchlorür beigemengt enthält, die inzwischen durch wiederholtes Digeriren mit unterchlorigsaurem Natron gleichfalls in Hyperoxyd verwandelt werden kann.

Das Thalliumhyperoxyd (dargestellt durch Fällen einer Lösung von Thalliumchlorid mit einem Alkali) enthält nach Lamy, nach dem Trocknen bei 100°, noch 1 Aeq. Wasser, welches erst in hoher Temperatur ohne Farbenveränderung entweichen soll. Ich fand zwar auch, dafs das bei 100° getrocknete Thalliumhyperoxyd beim stärkeren Erhitzen etwas Wasser abgiebt; die quantitative Bestimmung ergab aber einen so geringen Wassergehalt, dafs dieser wohl nur als hygroscopisches Wasser zu betrachten ist. Das bei 100° getrocknete Hyperoxyd verlor nämlich bei 210° im Luftbad nur 0,37 pC. Wasser und der ganze Wasserverlust beim Erhitzen zum Glühen im trockenen Luftstrome betrug 0,6 pC. Der Formel $TlO_3 + HO$ würde ein Wassergehalt von 3,8 pC. entsprechen.

*Schwefelsaures Thalliumhyperoxyd.* — Das Thalliumhyperoxyd löst sich in warmer verdünnter Schwefelsäure leicht auf; beim Abdampfen scheidet die concentrirte Lösung farblose dünne Blättchen ab, die man auf einem Papierfilter sammeln und durch starkes Pressen von der Mutterlauge befreien kann. Mit Wasser lassen sie sich nicht abwaschen, da sie dadurch schon in der Kälte unter Abscheidung von braunem Oxyd zersetzt werden. Bei der Analyse *) wurden folgende Resultate erhalten :

2,841 Grm. des Salzes verloren bei 200° 0,4403 Grm., wobei auch etwas mechanisch anhängende Schwefelsäure entwich.

*) Die Analysen wurden gröfstentheils von Herrn Dr. Merz ausgeführt.

0,5912 Grm. gaben durch Zersetzen mit Ammoniak 0,8533 Grm. $TlO_3$ und das Filtrat hiervon 1,3885 Grm. schwefelsauren Baryt.

Von der bei 200° getrockneten Substanz gaben 1,148 Grm. 0,6935 Grm. $TlO_3$ und 1,0483 Grm. $BaO.SO_3$.

1,0516 Grm. Substanz gaben ferner 0,9914 Grm. $BaO.SO_3$.

Das bei 220° getrocknete Salz entspricht der Formel $TlO_3 . 3\,SO_3 + HO$, während das lufttrockene Salz durch die Formel $TlO_3 . 3\,SO_3 + 7\,HO$ sich ausdrücken läfst. Letzteres enthält indessen, der Analyse zufolge, noch eine kleine Menge Schwefelsäure mechanisch anhängend. Es berechnet sich nämlich aus den Analysen :

Bei 220° getrocknetes Salz :

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $TlO_3$ | 228 | 63,8 | 62,2 | — |
| $3\,SO_3$ | 120 | 33,6 | 32,2 | 32,3 |
| HO | 9 | 2,6 | — | — |
| | 357 | 100,0. | | |

Durch Abpressen erhaltenes Salz :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $TlO_3$ | 228 | 55,5 | 53,6 |
| $3\,SO_3$ | 120 | 29,2 | 29,9 |
| 7 HO | 63 | 15,3 | — |
| | 411 | 100,0. | |

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 220° sollte nach obiger Formel 13,1 pC. betragen; der Versuch ergab 15,5 pC.

Die Abweichung obiger Zahlen hat ihren Grund darin, dafs das durch Abpressen erhaltene Salz noch etwas verdünnte Schwefelsäure eingeschlossen enthielt, sowie ferner, dafs beim Erhitzen auf 220° eine kleine Menge des Thalliumhyperoxydsalzes in Thalliumoxydsalz verwandelt wurde. In der That liefs sich nach dem Ausfällen des Thalliumhyperoxyds durch Ammoniak in dem Filtrat durch Jodkalium etwas Thalliumoxyd nachweisen.

Ein einfacher Versuch zeigte, dafs das bei 220° getrocknete schwefelsaure Salz noch 1 Aeq. Wasser enthält. Erhitzt man es nämlich über der Lampe in einer trockenen Glasröhre, so entweichen Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure und von Schwefelsäurehydrat, die sich theils in Tropfen, theils krystallinisch an den kälteren Theilen der Glasröhre verdichten und bei Zutritt von feuchter Luft dicke Nebel bilden, während schwefelsaures Thalliumoxyd hinterbleibt:

$$TlO_3 . 3\,SO_3 + HO = TlO . SO_3 + SO_3 + HO . SO_3 + 2\,O.$$

*Schwefelsaures Thalliumhyperoxyd-Natron.* — Eine Lösung von schwefelsaurem Thalliumhyperoxyd in verdünnter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz einer gesättigten Glaubersalzlösung entweder sogleich, oder nach dem Concentriren farblose Krystallnadeln ab, die etwas mit kaltem Wasser abgewaschen, dann zwischen Papier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,649 Grm. derselben gaben 0,3462 Grm. $TlO_3$ und 0,1126 Grm. schwefelsaures Natron.

0,649 Grm. gaben ferner 0,7220 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Resultate entsprechen der Formel:

$$TlO_3 . 3\,SO_3 + NaO . SO_3.$$

| | Berechnet auf Procente | Gefunden |
|---|---|---|
| $TlO_3$ | 54,4 | 53,3 |
| $NaO . SO_3$ | 17,0 | 17,3 |
| $SO_3$ (im Ganzen) | 38,2 | 38,1. |

*Schwefelsaures Thalliumhyperoxyd-Kali.* — Eine Lösung von Thalliumhyperoxyd in verdünnter Schwefelsäure wurde mit einer Auflösung von saurem schwefelsaurem Kali versetzt; sie trübte sich beim Stehen und schied eine zusammenhängende Kruste harter farbloser Krystalle ab, die abgeprefst wurden. Durch kaltes Wasser werden sie oberflächlich braun gefärbt; in verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich in der Wärme, doch sehr schwierig. Zur Analyse wurden sie fein zerrieben und mit Ammoniak gekocht. Hierbei gaben:

0,4724 Grm. Substanz 0,1700 Grm. $KO . SO_3$.

1,4802 Grm. Substanz 0,679 Grm. $TlO_3$.

0,289 Grm. Substanz 0,2815 Grm. $BaO . SO_3$.

Diese Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $TlO_3 . 2\,SO_3 + 2\,(KO . SO_3)$ ausdrücken, welche in 100 Theilen verlangt :

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $TlO_3$ | 47,3 | 45,9 |
| $KO . SO_3$ | 36,1 | 36,0 |
| $SO_3$ (im Ganzen) | 33,1 | 33,4. |

Der anomalen Zusammensetzung halber wurde die Darstellung dieses Salzes wiederholt und dasselbe bei 100° getrocknet.

1,0985 Grm. Substanz gaben 0,5300 Grm. $TlO_3$ und 0,4135 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 48,2 pC. Thalliumhyperoxyd und 37,3 pC. schwefelsaures Kali.

Die geringe Abweichung dieser von den vorhergehenden Resultaten erklärt sich daraus, dafs beim Trocknen eine kleine Menge von schwefelsaurem Thalliumoxyd entstanden war, welches sich durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Zusatz von Jodkalium nachweisen liefs.

*Oxalsaures Thalliumhyperoxyd-Ammoniak.* — Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Thalliumhyperoxyd in verdünnter Schwefelsäure mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak, so entsteht in der sauren Flüssigkeit ein schwerer weifser Niederschlag, der mit kaltem Wasser sich auswaschen läfst, worin er ganz unlöslich ist. Wird er aber mit Wasser gekocht, so löst er sich unter Kohlensäureentwickelung auf, indem Thalliumoxydsalz entsteht.

Das lufttrockene Salz, welches indessen schon etwas Thalliumoxyd enthielt, wurde in folgender Weise analysirt.

0,731 Grm. Substanz wurden mit Kalilauge übergossen, das Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und durch Einleiten von Chlorgas alles Thallium als Hyperoxyd gefällt; dieses auf

einem gewogenen Filter gesammelt und bei 120° getrocknet wog 0,3854 Grm.

0,5377 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1060 Grm. Wasser und 0,1888 Grm. Kohlensäure.

0,5284 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,1165 Grm. Platin.

0,8828 Grm. verloren bei 100° 0,2672 Grm.

Die Resultate führen zu der Formel :

$$TlO_3 . 3\,C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 6\,aq.,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $TlO_3$ | 50,4 | 52,7 |
| C | 10,6 | 9,6 |
| H | 2,2 | 2,2 |
| N | 3,1 | 3,1. |

Der bei 100° getrocknete Rückstand bestand aus oxalsaurem Thalliumoxyd und oxalsaurem Ammoniak, und enthielt keine Spur von Hyperoxyd mehr. Der Verlust beträgt, wenn $TlO_3 . 3\,C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 6$ aq. in $TlO . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3$ übergeht, 29,5 pC. Gefunden wurden 30,2 pC.

Erhitzt man das Doppelsalz in einer Glasröhre über der Lampe, so wird das Thallium zu Metall reducirt und es gelingt leicht, Alles zu einer einzigen metallischen Kugel zu vereinigen.

In starker Salpetersäure (z. B. von 1,40 spec. Gewicht) löst das Thalliumhyperoxyd sich reichlich, namentlich bei gelindem Erwärmen, zu einer farblosen dickflüssigen Flüssigkeit, die mit ziemlich viel Wasser ohne Trübung verdünnt werden kann. In der Kälte bilden sich in der concentrirten Lösung farblose, gut ausgebildete Krystalle, die man durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreien kann. Durch Wasser werden sie sogleich unter Abscheidung von braunem Thalliumhyperoxyd zerlegt, auch beim Erhitzen auf 100° werden sie sogleich braun.

0,7830 Grm. der abgepreßten Krystalle gaben nach dem Kochen mit $BaO.CO_2$ im Filtrat 0,6140 Grm. $BaO.SO_3$ und 0,4345 $TlO.SO_3$, entsprechend 36,3 pC. $NO_5$ und 44,9 pC. Tl.

Die Formel:

$$TlO_3.3\,NO_5 + 6\,aq.$$

verlangt 36,5 pC. $NO_5$ und 45,9 pC. Tl.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Thalliumhyperoxyd, die der Natur der Sache nach stets überschüssige Säure enthält, mit einer Lösung von weinsaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag; stumpft man aber die freie Säure mit Ammoniak ab, so bildet sich ein weifser flockiger oder käsiger Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Ammoniak, noch ehe die Flüssigkeit alkalisch reagirt, sich wieder löst. Diese Lösung wird durch überschüssiges Ammoniak nicht gefällt, beim Kochen scheidet sich aber braunes Thalliumhyperoxyd ab.

Kocht man dagegen eine Lösung von Weinsäure mit Thalliumhyperoxyd, so löst es sich unter Aufbrausen, indem Kohlensäure und Ameisensäure entweichen, auf; beim Erkalten scheiden sich Krystalle von weinsaurem Thalliumoxyd ab.

Eine Lösung von schwefelsaurem Thalliumhyperoxyd giebt mit chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxyds, der schon beim Abwaschen mit Wasser unter Abscheidung von Thalliumhyperoxyd sich zersetzt.

Eine Lösung von salpeters. Thalliumhyperoxyd scheidet auf Zusatz von *Ferrocyankalium* einen zeisiggrünen Niederschlag ab; mit *Ferridcyankalium* giebt sie einen gelben Niederschlag. In verdünnter Salpetersäure sind diese Niederschläge unlöslich.

Eine Auflösung von *phosphorsaurem Natron* erzeugt in einer Lösung von schwefelsaurem Thalliumhyperoxyd einen weifsen schleimigen Niederschlag, der beim Kochen in der

Flüssigkeit sich etwas gelblich färbt. Auf Zusatz von Ammoniak löst er sich zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Kochen braunes Thalliumhyperoxyd abscheidet.

Die ammoniakalischen Lösungen des Thalliumhyperoxyds, die man, wie oben angegeben, bei Gegenwart von Weinsäure oder Phosphorsäure erhält, können zur Darstellung mancher, dem Thalliumhyperoxyd analog zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen dienen. Versetzt man eine solche Lösung mit *Schwefelammonium*, oder leitet man *Schwefelwasserstoffgas* ein, so entsteht ein brauner Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit sich zusammenballt und zu einer einzigen metallisch glänzenden Kugel zusammenschmilzt; nach dem Erkalten ist diese hart, schmilzt aber leicht beim Erhitzen und giebt Schwefel ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst der Niederschlag sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel. Vermuthlich ist der Niederschlag *Thalliumhypersulfid* $TlS_3$.

Versetzt man die weinsäurehaltige ammoniakalische Lösung von Thalliumhyperoxyd mit *Jodkalium*, so entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag, der ohne Zweifel ein Hyperjodid ist, da kein Jod frei wird und Jodstickstoff dem Niederschlag nicht beigemengt ist. Wendet man überschüssiges Jodkalium an, so bleibt viel Thallium gelöst; das Filtrat ist gelbroth gefärbt, giebt mit Salzsäure keinen Niederschlag und färbt Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nicht. Kocht man dagegen den schwarzen Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er entstand, so wird er schnell gelb und es zeigen sich dann neben dem gelben Thalliumjodür glänzend gelbe flüchtige Krystallflimmer von Jodoform.

Die ammoniakalische Lösung von weinsaurem Thalliumhyperoxyd giebt mit *chromsaurem Kali* einen chromgelben Niederschlag, der von dem oben erwähnten Niederschlag verschieden ist, da er durch Wasser nicht zersetzt wird.

Da die Versuche ergeben haben, dafs nicht nur das Thalliumoxyd TlO, sondern auch das s. g. Thalliumhyperoxyd $TlO_3$ eine entschiedene Salzbasis ist, so möchte es zweckmäfsiger sein, ersteres als *Thalliumoxydul*, letzteres als *Thalliumoxyd* zu bezeichnen. Die basischen Eigenschaften des letzteren sind zwar verhältnifsmäfsig schwach, indem die meisten Salze desselben schon durch Wasser zersetzt werden (ausgenommen davon sind einige unlösliche Salze). Eine besondere Schwierigkeit für die Reindarstellung dieser Salze besteht ferner noch darin, dafs sie zum Theil schon durch blofses Erhitzen in wässeriger Lösung, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, eine Reduction zu Thalliumoxydulsalzen erleiden.

In Bezug auf seine Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff und den Halogenen stimmt das Thallium mit dem Gold überein, in so fern bei beiden Metallen die mit der gleichen Menge von Metall verbundenen Mengen von Sauerstoff oder Chlor sich wie 1 : 3 verhalten. Wenn man andererseits Aehnlichkeiten des Thalliums und seiner Verbindungen mit dem Blei oder den Alkalimetallen hervorgehoben hat, denen man indessen eben so wesentliche Verschiedenheiten entgegensetzen kann, so zeigt diefs Alles zusammengenommen, dafs das Thallium in keine der jetzt angenommenen Familien der Metalle eingereiht werden kann.

Ich will es nicht unterlassen, zum Schlusse noch die Bemerkung hinzuzufügen, dafs die Verbindungen des Thalliums der Lehre von der Unveränderlichkeit der Atomicität der Elemente erhebliche Schwierigkeiten darzubieten scheinen. Nimmt man nämlich, zufolge der spec. Wärme des Thalliums, 204 als Atomgewicht desselben an, so vertritt dieses in den Thalliumoxydulsalzen 1 Atom, in den Thalliumoxydsalzen 3 Atome Wasserstoff. Es scheint mir nun kein Grund vorhanden, erstere Salze von letzteren so weit zu unterscheiden, dafs man nur

eine Art derselben als wirkliche chemische Molecule aufzufassen habe. *Nur* als einatomiges Element läfst sich das Thallium daher meiner Ansicht nach nicht annehmen, und es bliebe daher übrig, entweder es als immer dreiatomiges Element, oder in seinen verschiedenen Verbindungen theils als einatomig, theils als dreiatomig zu betrachten. Wird das Thallium als stets dreiatomig betrachtet, so wären in dem Thalliumchlorür und den Thalliumoxydulverbindungen 2 Atome Metall zusammen 2 Atomen Wasserstoff äquivalent, indem von den drei chemischen Einheiten des Atoms Thallium je zwei sich gegenseitig sättigen. Das Thalliumchlorür hätte daher die Molecularformel $Tl_2Cl_2 = (\overset{\prime\prime\prime}{T}l\overset{\prime\prime\prime}{T}l)Cl_2$. Die Isomorphie der Thalliumoxydulsalze mit den Kalisalzen spräche allerdings gegen letztere Auffassung, wenn sie sich für die Salze einatomiger Säuren, oder saure Salze zweiatomiger Säuren, in gleicher Weise bestätigen würde, wie für die schwefelsauren Salze beider Metalle. Bis jetzt sind übrigens zur bestimmten Entscheidung hierüber noch zu wenig Thatsachen bekannt, doch spricht die Isomorphie des Thalliumalauns und des zweifachweinsauren Thalliumoxyduls mit den entsprechenden Kalisalzen gegen die entwickelte Ansicht von der unveränderlich dreiatomigen Natur des Thalliums.

## Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern;

von *E. Frankland* und *B. J. Duppa.*

### 1) *Synthese von Buttersäure- und Capronsäureäther aus Essigsäureäther.*

Vor einiger Zeit sind wir beschäftigt gewesen mit der Untersuchung der stufenweisen Einwirkung von Natrium und

Jodmethyl oder Jodäthyl auf Essigsäureäther. Bei der Anwendung von Jodmethyl sind die Hauptproducte der Einwirkung zwei ätherartige Substanzen, deren Formeln sich vorläufig in folgender Weise schreiben lassen :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_4H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} CO'' \\ C_5H_9 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O_2.$$

Diese Substanzen werden, selbst in der Kälte, durch Barytwasser zersetzt, unter Bildung von kohlensaurem Baryum, Alkohol und zwei neuen ätherartigen Flüssigkeiten, deren Formeln — ohne dafs eine Meinung über ihre Natur oder Constitution damit ausgesprochen sein soll — sich in folgender Weise schreiben lassen :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_7 \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Wir haben auch bei der Anwendung von Jodäthyl an der Stelle des Jodmethyls entsprechende Resultate erhalten, und wir sind jetzt beschäftigt mit der Ausarbeitung der Abhandlung, in welcher wir die Einzelnheiten dieser Untersuchung mittheilen *). Einige der von uns erhaltenen Resultate sind jedoch so merkwürdig, dafs wir sie jetzt schon in dieser vorläufigen Notiz kennen lehren wollen.

Vor nahezu zwanzig Jahren ist durch Kolbe und Frankland dargethan worden, dafs Methyl ein Bestandtheil der Essigsäure ist **), und im Jahre 1857 waren diese Chemiker

*) Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erfuhren wir durch den Jahresbericht für Chemie u. s. w., dafs die Reaction bereits durch Geuther untersucht worden ist, welcher indessen, in Folge davon, dafs er die Einwirkung in etwas anderer Weise leitete, nur zwei von den oben erwähnten Verbindungen erhielt, nämlich den Körper $C_7H_{12}O_2$ durch die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Essigsäureäther, und den Körper $C_8H_{14}O_2$ bei der entsprechenden Einwirkung unter Anwendung von Jodäthyl.

**) Diese Annalen LXV, 288 und LXIX, 256.

die ersten, die Ableitung dieser und einer grofsen Zahl anderer organischer Verbindungen von der Kohlensäure oder dem vieratomigen Kohlenstofftypus vorzuschlagen *). Nach dieser Ansicht, welche jetzt allmälig die Zustimmung der Chemiker erhält, ist die rationelle Formel des Essigsäureäthers $C\begin{cases}CH_3\\O\\OC_2H_5\end{cases}$, oder, wenn man die Formel des darin enthaltenen Methylatoms ganz auflöst :

$$C\begin{cases}C\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}.\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Es enthält also das Radical Methyl in dem Essigsäureäther drei einzelne Wasserstoffatome mit einem vieratomigen Kohlenstoffatom verbunden. Wird eins von diesen Wasserstoffatomen durch Methyl ersetzt, so entsteht offenbar ein Aether von der Zusammensetzung des Propionsäureäthers :

$$C\begin{cases}C\begin{cases}CH_3\\H\\H\end{cases}.\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Wird ein zweites Wasserstoffatom durch ein anderes Atom Methyl ersetzt, so wird in gleicher Weise Buttersäureäther oder eine mit demselben isomere Verbindung entstehen :

$$C\begin{cases}C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}.\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Ein Aether von derselben Zusammensetzung wie der letztbesprochene wird offenbar auch dann entstehen, wenn man, statt zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Methyl zu ersetzen, Ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl ersetzt :

---

*) Diese Annalen CI, 260.

$$C\begin{cases} C\begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ H \end{cases} \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Und ferner sollte, wenn zwei Atome Wasserstoff in dem im Essigsäureäther enthaltenen Atom Methyl durch zwei Atome Aethyl ersetzt werden, Capronsäureäther entstehen :

$$C\begin{cases} C\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases} \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Und endlich müfste bei Ersetzung aller drei Wasserstoffatome durch Amyl der Aether einer Säure entstehen, welche das Atomgewicht der Margarinsäure besäfse :

$$C\begin{cases} C\begin{cases} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{cases} \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Es ist unnöthig, diese Reactionen weiter zu verfolgen, aber es ist nach dem bereits Gesagten klar, dafs durch geeignete Auswahl der drei an die Stelle von Wasserstoff im Methyl zu setzenden Radicale jeder Aether von dem Margarinsäureäther abwärts sich durch ein Verfahren hervorbringen lassen kann und wird, welches wir bereits experimental in der Milchsäurereihe nachgewiesen haben. Die vorliegende Mittheilung soll kennen lehren, in welcher Weise wir bereits mehrere dieser Substitutionen realisirt haben.

*Synthese des Buttersäureäthers.* — Wird Natrium mit Essigsäureäther mäfsig erwärmt, so löst es sich allmälig unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und bei dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die bei dem Mischen mit Jodäthyl sich unter Bildung einer reichlichen Menge von Jodnatrium erhitzt; doch ist es für die Vervollständigung der Reaction rathsam, die Substanzen in einen Digestor einzuschliefsen und dann den letzteren mehrere

Stunden lang auf 100° zu erhitzen. Bei der Destillation des so erhaltenen rohen Productes mit Wasser sammelt sich eine grofse Menge einer ätherartigen Flüssigkeit auf der Oberfläche des wässerigen Theiles des Destillats. Diese Flüssigkeit beginnt nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei etwa 40° zu sieden, wo eine beträchtliche Menge Aethyläther übergeht. Dann steigt der Siedepunkt auf 70°, und zwischen dieser Temperatur und 80° geht etwas Essigsäureäther über, welcher der Einwirkung des Natriums entgangen war. Der für sich aufgesammelte Rest des Destillats ging zwischen 80 und 250° über. Durch wiederholte fractionirte Destillationen wurden, aufser anderen Substanzen, welche einem anderen Theile der Untersuchung angehören, zwei Flüssigkeiten in beträchtlicher Menge erhalten, deren eine bei 118 bis 122°, die andere bei etwa 150 bis 157° siedete. Durch mehrstündiges Behandeln dieser Flüssigkeiten mit siedendem Barytwasser wurde der Siedepunkt der ersteren ganz constant auf 119°, der der zweiten auf 151° gebracht. Bei der Analyse ergab die erstere Flüssigkeit Zahlen, welche sehr genau mit den nach der Formel des Buttersäureäthers $C\begin{cases}C_8H_7\\O\\OC_2H_5\end{cases}$ sich berechnenden übereinstimmen. Auch der Siedepunkt der neuen Aetherart stimmt genau mit dem des Buttersäureäthers überein, so wie auch die Dampfdichte, welche zu 3,96 gefunden wurde, während die des Buttersäureäthers = 4,04 ist. Das specifische Gewicht für den flüssigen Zustand ist = 0,8942 bei 0°, während das des Buttersäureäthers = 0,9019 bei 0° ist.

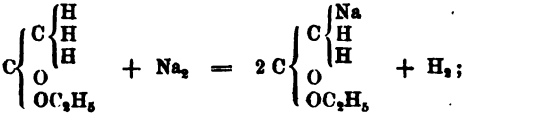
Der in dieser Weise durch Synthese erhaltene Buttersäureäther wird durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und eines Salzes, das bei der Destillation mit überschüssiger Schwefelsäure eine stark saure ölige Flüssigkeit gab, die ziemlich löslich in Wasser war, in

hohem Grade den characteristischen Geruch der Buttersäure besafs, und constant bei 161° siedete. Der Siedepunkt der Buttersäure wird von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben; nach Pelouze und Gélis liegt er bei 164°, während er nach H. Kopp bei 157° unter 760$^{mm}$ Druck liegt. Diese Säure ergab bei der Analyse Zahlen, welche genau der Formel $C\begin{cases}C_3H_7\\O\\OH\end{cases}$ entsprechen. Mit Wasser und kohlensaurem Silber gekocht giebt sie nach einigen Stunden eine schöne Krystallisation zweigartig verwachsener, zu grofsen kugeligen Massen vereinigter Nadeln, die im leeren Raume getrocknet wasserfrei waren (sowohl die Mutterlauge als auch diese Krystalle rochen schwach nach ranziger Butter); ihre Analyse ergab Zahlen, welche mit den von der Formel des buttersauren Silbers, $C\begin{cases}C_3H_7\\O\\OHg\end{cases}$, verlangten sehr nahe übereinstimmen.

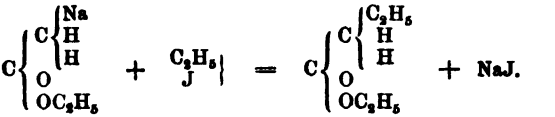
Wir behalten uns für eine künftige Mittheilung die Entscheidung der Frage vor, ob die in dieser Art erhaltene Buttersäure identisch ist mit der durch Gährung hervorgebrachten; aber wir haben jetzt schon anzugeben, dafs der in der beschriebenen Weise durch Synthese dargestellte Buttersäureäther, wenn er auch sehr verdünnt etwas nach Früchten riecht, doch einen von dem des Buttersäureäthers, wie er gewöhnlich als Ananas-Essenz verkauft wird, sehr verschiedenen Geruch hat; wenn man an ihm in etwas concentrirterem Zustande riecht, erregt er Husten und erinnert er mehr an Valeriansäureäther als an Buttersäureäther. Wir haben auch den Aether aus dem Barytsalz wieder dargestellt, mit demselben Resultate, was den Geruch und die Wirkung auf die Athmungs-Organe betrifft.

Die Bildung von Buttersäureäther aus Essigsäureäther durch auf einander folgende Behandlung des letzteren mit

Natrium und mit Jodäthyl wird ausgedrückt durch die folgenden Gleichungen :

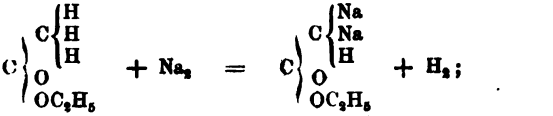


Essigsäure-äther — Natriumessigsäureäther

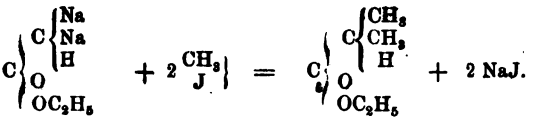


Natriumessigsäureäther — Buttersäure- o. Aethessigsäureäther.

Wir haben bereits angegeben, dafs eine Säure von derselben Zusammensetzung wie Buttersäure auch durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Methylatom des Essigsäureäthers durch 2 At. Methyl hervorgebracht werden mufs, und wir haben in der That diese Säure in der Art erhalten, dafs wir zuerst die zwei Wasserstoffatome durch Natrium ersetzten und dann auf die so entstandene Verbindung Jodmethyl einwirken liefsen :



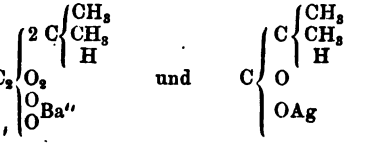
Essigsäure-äther — Dinatriumessigsäureäther



Dinatriumessigsäureäther — Buttersäure- o. Dimethessigsäureäther.

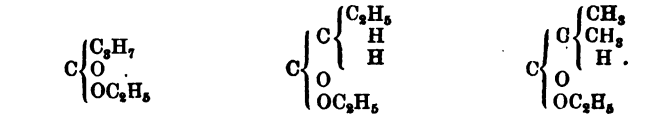
Wir haben bis jetzt diesen Aether noch nicht im ganz reinen Zustand erhalten, aber durch Behandlung des rohen Productes der Einwirkung mit alkoholischer Kalilösung wurde ein Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Kalium er-

halten und daraus, bei Anwendung von Liebig's schöner Methode der fractionirten Neutralisation, Buttersäure in so reinem Zustand, dafs sie bei einer Wiederholung dieses Verfahrens keine Aenderung ihrer Zusammensetzung erlitt. Ein mit dieser Säure dargestelltes Baryumsalz und ein Silbersalz gaben bei der Analyse Zahlen, welche sehr genau den von den Formeln :



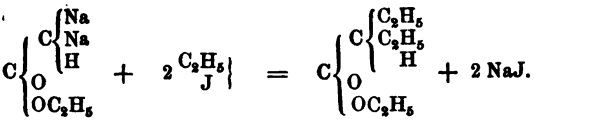
geforderten entsprechen.

Es ist somit aufser Zweifel gesetzt, dafs eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure jetzt auf dreierlei verschiedene Arten hervorgebracht werden kann : *1*) durch die Einführung von Propyl in Kohlensäure; *2*) durch die Substitution von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in der Essigsäure, und *3*) durch die Ersetzung von Wasserstoff im Essigäther durch Methyl. Die Aether dieser Säuren lassen sich durch die folgenden Formeln repräsentiren :



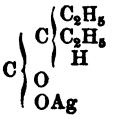
Sind diese Säuren identisch oder sind sie nur isomer? Wir werden bald im Stande sein, diese Frage in entscheidender Weise zu beantworten.

*Synthese des Capronsäureäthers.* — Die im Vorhergehenden beschriebene Bildung einer Verbindung der Dimethessigsäure deutet offenbar eine Reaction an, mittelst welcher Capron- oder Diäthessigsäure erhalten werden kann. Man braucht nur auf Dinatriumessigsäureäther Jodäthyl einwirken zu lassen, um mit der gröfsten Leichtigkeit die fragliche Verbindung zu erhalten :



Dinatrium-essigsäureäther — Capronsäure- o. Diäthessigsäureäther.

Der Diäthessigsäureäther siedet constant bei 151°. Für den Siedepunkt des gewöhnlichen Capronsäureäthers giebt Lerch 120°, Fehling 162° an. Diese Zahlen weichen unter einander so stark ab, dafs es unmöglich ist, sie zu einer Vergleichung zu benutzen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,8822 bei 0° (das des Capronsäureäthers nach Fehling = 0,882 bei 18°), und seine Dampfdichte = 5,00 (die theoretisch sich berechnende ist = 4,98). Bei der Analyse ergab er Zahlen, die den nach der oben gegebenen Formel sich berechnenden entsprechen. Der Diäthessigsäureäther besitzt einen eigenthümlichen und nicht unangenehmen Geruch; er ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt wird er rasch zersetzt, unter Bildung von Alkohol und diäthessigsaurem Kalium, und bei Destillation des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure geht die Diäthessigsäure über und schwimmt auf dem zugleich übergegangenen Wasser. Diese Säure röthet stark Lackmus, ist sehr wenig löslich in Wasser und riecht eigenthümlich, ganz anders als die gewöhnliche Capronsäure. Kocht man sie mit Wasser und kohlensaurem Silber, filtrirt die Flüssigkeit und läfst sie im leeren Raum eindunsten, so erhält man schöne farrenkrautartige Krystalle, welche, zwischen Fliefspapier geprefst und im leeren Raume bei Lichtabschlufs getrocknet, vollkommen weifs und seideglänzend sind; sie besitzen grofse Elasticität und sehen auffallend dem Asbest ähnlich; in starkem Lichte färben sie sich rasch braun; bei der Analyse ergaben sie die der Formel



entsprechende Zusammensetzung. Das diäthessigsaure Silber unterscheidet sich von dem Silbersalze der aus Cyanamyl dargestellten Capronsäure durch seine viel gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch seine verästelte Krystallisation; das capronsaure Silber krystallisirt in grofsen und sehr dünnen Tafeln, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich sind.

Man kann nicht daran zweifeln, dafs die hier besprochene Reaction einer sehr ausgedehnten Anwendung fähig ist, und dafs wir mit ihrer Hülfe in manchen der gut erkannten homologen Reihen aufsteigen können. Während wir sie zunächst für die Essigsäure- und die Benzoësäurereihe verfolgen, beabsichtigen wir sie auch auf die Alkohole und die Aether auszudehnen.

---

# Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

## 25) Ueber Bromerucasäure;

von *Robert Otto.*

Bekanntlich wurde in neuerer Zeit von Burg*) nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Oelsäure ein Substitutionsproduct von der Formel $C_{36}H_{65}Br_3O_4$ entsteht, während die mit der Oelsäure isomere Elaïdinsäure, wie die

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 720.

Angelicasäure sich mit zwei Atomen Brom direct vereinigen. Bei der mangelhaften Kenntnifs der Erucasäure und der zweifelhaften Stellung derselben im Systeme schien es mir nicht ohne Interesse, das Verhalten dieser Säure nach derselben Richtung kennen zu lernen.

Uebergiefst man reine Erucasäure (Schmelzpunkt 33 bis 34°) mit Wasser und tröpfelt Brom darauf, so verschwindet dieses bei tüchtigem Durchkneten fast augenblicklich; *Bromwasserstoff tritt dabei nicht auf.* Setzt man das Eintragen des Broms so lange fort, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, giefst das über der Säure stehende Wasser ab, läfst den Ueberschufs des Broms an der Luft verdunsten und löst in warmem absolutem Alkohol, so krystallisirt beim Einstellen der Lösung in eine Kältemischung ein bromhaltiges Product in kleinen weifsen warzenförmigen Krystallen aus, dessen Analyse nach dem Trocknen im Vacuo zu folgenden Resultaten führte :

I. 0,209 Grm. gaben 0,4095 $CO_2$ und 0,1670 $H_2O$.
II. 0150 Grm. gaben 0,1120 AgBr.
III. 0,200 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3885 $CO_2$ und 0,1580 $H_2O$.
IV. 0,1470 Grm. gaben 0,1100 AgBr.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel $C_{22}H_{42}O_2Br_2$.

| | Berechnung | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_{22}$ | 264 | 53,0 | 53,4 | — | 52,9 | — |
| $H_{42}$ | 42 | 8,4 | 8,9 | — | 8,7 | — |
| $O_2$ | 32 | 6,5 | — | — | — | — |
| $Br_2$ | 160 | 32,1 | — | 31,8 | — | 31,8 |
| | 498 | 100,0. | | | | |

Die Bromerucasäure ist demnach entstanden durch directe Addition von zwei Atomen Brom zu einem Molecüle Erucasäure. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 42 bis 43°;

sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und wird daraus durch Wasserzusatz anfangs ölförmig gefällt. Sie ist einbasisch, die Salze derselben sind wenig haltbar, die Säure selbst kann ohne Zersetzung zu erleiden aufbewahrt werden.

*Baryumsalz*, $C_{22}H_{41}BaO_2Br_3$, durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten alkoholischen Säurelösung mittelst essigsaurem Baryum erhalten, ist ein weifser Niederschlag, der an der Luft bald schmierig wird und sich unter Sauerstoffaufnahme zersetzt. Das Salz im Vacuo getrocknet ist wasserfrei; beim Erhitzen auf 100° schmilzt es und nimmt an Gewicht zu, wahrscheinlich durch Absorption von Sauerstoff.

0,2040 Grm. des im Vacuo getrockneten Salzes gaben 0,0410 $SBa_2O_4$ = 11,8 pC. Ba (die Formel verlangt 12,1 pC. Ba).

*Bleisalz*, $C_{22}H_{41}PbO_2Br_2$, auf analoge Weise dargestellt, ist ein pflasterartiger Niederschlag, der sich in vielem heifsem absolutem Alkohol löst und sich beim Erkalten in kleinen weifsen Krystallen wieder abscheidet, die an der Luft bald ranzig werden und kein Krystallwasser enthalten.

0,2070 Grm. im Vacuo getrocknet gaben 0,0485 $SPb_2O_4$ = 16,6 pC. Pb (die Formel verlangt 17,3 pC. Pb).

Läfst man auf die Bromerucasäure nascirenden Wasserstoff einwirken, so wird kein Wasserstoff aufgenommen, sondern nur Erucasäure regenerirt.

In die alkoholische Lösung der bromhaltigen Säure wurde nach und nach ein Ueberschufs von Natriumamalgam eingetragen, die Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure schwach sauer gehalten, das nach Beendigung der Reaction oben aufschwimmende Product (zur Zersetzung etwa gebildeten Aethers) mit Kali erwärmt, aus der kalischen Lösung wieder mit Salzsäure abgeschieden und die beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrte Säure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie besafs alle Eigenschaften der reinen Erucasäure.

Der Schmelzpunkt lag bei 32 bis 33°; das aus ihr dargestellte Baryumsalz enthielt 16,5 pC. Ba. ($C_{22}H_{41}BaO_2$ enthält 16,9 pC. Ba.)

Die Erucasäure gleicht demnach in ihrem Verhalten gegen Brom völlig der Elaïdinsäure und Angelicasäure; hinsichtlich ihres Verhaltens gegen schmelzendes Kalihydrat findet jedoch, wie ich früher*) nachgewiesen habe, eine Abweichung Statt; denn unter den Zersetzungsproducten konnte Arachninsäure und Essigsäure nicht nachgewiesen werden **).

Greifswald, am 15. April 1865.

---

## Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther;

von *Alexander Saytzeff* aus Kasan***).

Durch die Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigäther haben Kolbe und Hugo Müller gleichzeitig die Cyanessigsäure erhalten. Ich habe versucht auf ähnliche Weise, durch Anwendung von cyansaurem Kali statt des Cyankaliums, eine Essigsäure zu gewinnen, in welcher ein Atom Wasserstoff durch die einatomige Gruppe (CO)N vertreten ist, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right)[CO].HO + \left\{\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}N = KCl + \left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\(CO)N\end{matrix}\right)[CO].HO.\right.\right.$$

---

*) Diese Annalen CXXVII, 182.

**) Durch salpetrige Säure konnte aus der Erucasäure keine isomere Modification erhalten werden.

***) Eine frühere Mittheilung über denselben Gegenstand vgl. Band CXXXIII, S. 329 dieser Annalen. *D. R.*

Im Folgenden gebe ich die Details der Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, die aber meine Voraussetzung nicht bestätigen.

100 Grm. cyansaures Kali werden mit einer gleichen Menge Monochloressigäther, der in 9 bis 10 Vol. 90procentigem Alkohol gelöst ist, in einen Kolben gebracht, der mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist. Man läfst die Mischung ungefähr 15 Stunden lang sieden und gieſst dann die noch kochende Flüssigkeit von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chlorkalium ab. Letzteres extrahirt man noch dreimal mit einer der bei der Reaction angewandten gleichen Quantität Alkohol. Von den vereinigten alkoholischen Lösungen werden ungefähr neun Zehntheile abdestillirt; den Rest vermischt man mit einer hinreichenden Menge Aether, der eine gelbliche, theilweise krystallinische Schicht abscheidet.

*Die obere Schicht*, welche hauptsächlich aus Alkohol und Aether besteht, hinterläfst bei der Destillation einen weifsen krystallinischen Körper, den man nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält.

Dieser Körper ist geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol und Wasser. In einem Röhrchen erhitzt schmilzt er und sublimirt in leichten voluminösen Nadeln. Mit Kali geschmolzen entwickelt er Ammoniak. Kochende wässerige Kalilauge zersetzt ihn in Ammoniak, Alkohol und Kohlensäure. Zur Analyse wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwandt.

I. 0,2273 Grm. gaben 0,3050 Kohlensäure und 0,1326 Wasser, entsprechend 36,55 pC. Kohlenstoff und 6,57 pC. Wasserstoff.

II. 0,3112 Grm. gaben 0,4150 Kohlensäure und 0,1750 Wasser, entsprechend 36,36 pC. Kohlenstoff und 6,24 pC. Wasserstoff.

III. 0,5150 Grm. gaben bei 0° C. und 760$^{mm}$ Barometerstand 89,5 CC. = 0,11268 Grm. oder 21,8 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_4H_8N_2O_3$.

| | berechnet | | gefunden I. | gefunden II. | gefunden III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_4$ | 48 | 36,36 | 36,56 | 36,36 | — |
| $H_8$ | 8 | 6,06 | 6,57 | 6,24 | — |
| $N_2$ | 28 | 21,22 | — | — | 21,8 |
| $O_3$ | 48 | 36,36 | — | — | — |
| | 132 | 100,00. | | | |

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Körpers lassen ihn als Allophansäureäther erkennen, der von Liebig und Wöhler durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Mischung von Alkohol und Aether erhalten wurde.

Nachstehende Gleichung erklärt seine Bildung aus dem cyansauren Kali bei Gegenwart von Alkohol und Wasser:

$$2\left(\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right)N) + C_2H_5.HO + 2H_2O = \underbrace{\left(\begin{matrix}(CO)H_2N\\H\end{matrix}\right)N[CO].C_2H_5O}_{\text{Allophansäureäther.}} + 2KHO$$

*Die untere Schicht* wird in eine kleine Menge kalten Wassers gebracht. Ein Theil geht in Lösung und es hinterbleibt eine weifse krystallinische Masse, welche nichts Anderes als Allophansäureäther ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit wenig schwacher Schwefelsäure versetzt, indem man für gute Abkühlung Sorge trägt. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, die eine stark saure Reaction besitzen. Man reinigt die so erhaltene Säure, indem man sie an Bleioxyd bindet, das Bleisalz zwei- oder dreimal umkrystallisirt und endlich mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die mit dem über Schwefelsäure getrockneten Körper ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2025 Grm. gaben 0,2830 Kohlensäure und 0,1005 Wasser, entsprechend 38,11 pC. Kohlenstoff und 5,51 pC. Wasserstoff.

II. 0,1500 Grm. gaben bei 0° C. und 760$^{mm}$ Barometerstand 17,70 CC. = 0,0222 Grm. oder 14,82 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen stimmen mit den aus der Formel $C_6H_{10}N_2O_5$ berechneten überein.

| | berechnet | | gefunden I. | gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 37,90 | 38,11 | — |
| $H_{10}$ | 10 | 5,26 | 5,51 | — |
| $N_2$ | 28 | 14,74 | — | 14,82 |
| $O_5$ | 80 | 42,10 | — | — |
| | 190 | 100,00. | | |

Die Bildung dieser Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_7ClO_2}_{\text{Monochloressig-äther.}} + 2\left(\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right)N + H_2O = \underbrace{C_6H_5KN_2O_5}_{\text{Neue Säure}} + KCl$$

Die reine Säure krystallisirt in kleinen schiefen rhombischen Tafeln. Sie ist in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich; mit der Zunahme der Temperatur steigert sich auch ihre Löslichkeit. In wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefert sie eine Säure, die nicht krystallisirt und deren Salze ebenfalls nicht krystallisirbar sind. Concentrirte Schwefelsäure wirkt mit grofser Heftigkeit auf die trockene Säure; sie bräunt dieselbe und entwickelt beim Erwärmen eine grofse Menge Kohlensäure. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, sie löst sich beim Erwärmen in derselben und krystallisirt in der Kälte unverändert wieder aus. Salpetrige Säure zersetzt sie ebenfalls nicht.

Im Röhrchen erhitzt zersetzt sich die Substanz unter Entwickelung von Cyansäuredämpfen. Mit concentrirter kochender Kalilauge liefert sie sehr leicht Glycolsäure, Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Man kocht so lange bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, sättigt dann mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockne. Aus dem Rückstand nimmt Alkohol eine syrupartige nicht krystallisirbare Säure auf, die man successive ins Bleisalz und dann ins Kalksalz überführt. Die Analysen des letzteren bei 100° C. ge-

trockneten Salzes gaben Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des glycolsauren Kalks übereinstimmen.

I. 0,2635 Grm. Substanz gaben 0,2455 Kohlensäure und 0,0745 Wasser, entsprechend 25,40 pC. Kohlenstoff und 3,14 pC. Wasserstoff.

II. 0,2545 Grm. gaben 0,2375 Kohlensäure und 0,0735 Wasser, entsprechend 25,45 pC. Kohlenstoff und 3,20 pC. Wasserstoff.

III. 0,3150 Grm. gaben 0,2245 schwefelsauren Kalk, entsprechend 20,96 pC. Calcium.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_2$ | 24 | 25,27 | 25,40 | 25,45 | — |
| $H_3$ | 3 | 3,15 | 3,14 | 3,20 | — |
| Ca | 20 | 21,05 | — | — | 20,96 |
| $O_3$ | 48 | 50,53 | — | — | — |
| | 95 | 100,00. | | | |

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 100° C. $1^1/_2$ Molecule Wasser.

1,1895 Grm. Substanz verloren 0,2590 = 21,78 pC. Wasser; die Rechnung verlangt 22,13 pC.

Die Einwirkung des Kalihydrats auf die neue Säure geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$\underbrace{C_6H_{10}N_2O_5}_{\text{Neue Säure}} + 5\,KHO = \underbrace{C_2H_3KO_3}_{\text{Glycolsäure.}} + 2\,H_3N + 2\,C_2K_2O_3 + C_2H_6O.$$

Berücksichtigt man die Umwandlung der neuen Säure in Glycolsäure und ihre Bildung aus Monochloressigäther und cyansaurem Kali bei Gegenwart von Wasser, so kann man annehmen, dafs sie Allophansäure ist, in welcher ein Atom Wasserstoff vertreten ist durch die einatomige Gruppe : $C_2H_2O \,.\, C_2H_5O$, durch *Oxäthylglycolyl.* Ich nenne sie defshalb *Oxäthylglycolylallophansäure.*

*Das Bleisalz* : $C_6H_9PbN_2O_5$. — Man erhält dasselbe durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Bleioxyd. Die concentrirte Lösung setzt prachtvolle, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln ab. In der Siedehitze lösen es Wasser und Alkohol in gröfserer Menge.

Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben folgende Zahlen :

I. 0,2510 Grm. Substanz gaben 0,2240 Kohlensäure und 0,0778 Wasser, entsprechend 24,34 pC. Kohlenstoff und 3,44 pC. Wasserstoff.

II. 0,1942 Grm. gaben bei 0° C. und 760$^{mm}$ Barometerstand 14,64 CC. = 0,01839 Grm. = 9,47 pC. Stickstoff.

III. 0,2935 Grm. gaben 0,1480 schwefelsaures Bleioxyd = 0,1011 oder 34,45 pC. Blei.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_6$ | 72 | 24,61 | 24,34 | — | — |
| $H_9$ | 9 | 3,08 | 3,44 | — | — |
| Pb | 103,5 | 35,38 | — | — | 34,45 |
| $N_2$ | 28 | 9,58 | — | 9,47 | — |
| $O_5$ | 80 | 27,35 | — | — | — |
| | 292,5 | 100,00. | | | |

*Das Barytsalz* : $C_6H_9BaN_2O_5$. — Kohlensaurer Baryt löst sich in der freien Säure. Aus der auf dem Wasserbade eingedampften Lösung scheidet sich beim Erkalten fast die Gesammtmenge des Salzes aus. Unter dem Mikroscop erscheinen die Krystalle als rhombische Täfelchen, deren spitze Winkel abgestumpft sind. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether nicht löslich. Im Röhrchen erhitzt schwärzt es sich und giebt Cyansäuredämpfe aus. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° C. getrocknet.

I. 0,2062 Grm. Substanz gaben 0,2080 Kohlensäure und 0,0755 Wasser, entsprechend 27,51 pC. Kohlenstoff und 4,06 pC. Wasserstoff.

II. 0,3320 Grm. gaben 0,1465 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,08614 Grm. oder 25,95 pC. Baryum.

| | Berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_6$ | 72 | 27,96 | 27,51 | — |
| $H_9$ | 9 | 3,50 | 4,06 | — |
| Ba | 68,5 | 26,60 | — | 25,95 |
| $N_2$ | 28 | 10,87 | — | — |
| $O_5$ | 80 | 31,07 | — | — |
| | 257,5 | 100,00. | | |

*Das Silbersalz.* — Wie die vorhergehenden Salze erhalten. Die im Vacuum verdunstete Lösung setzt ein bräunliches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver ab. Die Lösung kann auf dem Wasserbade nicht erwärmt werden.

Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kali oder mit Ammoniak habe ich das Kali- und Ammoniaksalz dargestellt, die in Wasser sehr leicht löslich sind und aus der über Schwefelsäure eingedampften Lösung gut krystallisiren.

---

Aufser der Oxäthylglycolylallophansäure entsteht bei der Einwirkung des cyansauren Kali's auf Monochloressigäther noch eine zweite Säure, die ich nicht näher untersucht habe, da ich mich bei dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit der Säure sowohl als ihrer Salze nicht von der Reinheit der Producte überzeugen konnte. Ich habe diese Säure erhalten, indem ich die untere Schicht des bei der Reaction erhaltenen Rohproductes mit Schwefelsäure versetzte. Die Oxäthylglycolylallophansäure krystallisirt, wie schon oben bemerkt wurde, aus, während die nicht krystallisirbare Säure in der Flüssigkeit bleibt und mit Aether ausgezogen werden kann, der aber auch die übriggebliebene Oxäthylglycolylallophansäure löst. Da das Barytsalz dieser neuen Säure viel leichter löslich ist als der oxäthylglycolylallophansaure Baryt, so bleibt es in den Mutterlaugen, aus denen letzterer auskrystallisirt ist. Dieselbe nicht krystallisirbare Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Oxäthylglycolylallophansäure. Von Kali wird sie ebenfalls in Glycolsäure umgewandelt; sie ist daher möglicherweise die intermediäre Säure zwischen der Oxäthylglycolylallophansäure und der Glycolsäure.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dafs cyansaures Kali und Monochloressigsäureäther allein oder bei Gegen-

wart von absolutem Alkohol nicht auf einander wirken. Die Bildung der Säure $\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{H}_2\\(\text{C}\Theta)\text{N}\end{matrix}\right.\right)[\text{C}\Theta].\text{H}\Theta$, die ich mir zur Aufgabe gestellt hatte, ist daher auf diesem Wege nicht zu bewirken.

Diese Versuche sind theils zu Marburg im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe, theils zu Paris im Laboratorium des Herrn Wurtz ausgeführt worden.

---

## Ueber das Laserpitin;

von *A. Feldmann.*

Die Wurzel von Laserpitium latifolium L., einer Pflanze aus der Familie der Umbelliferen, war früher lange Zeit ein wichtiger Arzneikörper und wird noch hier und da in den Apotheken als Rad. Gentianae albae angetroffen. Die Aerzte haben diese Wurzel lange vergessen, während der Landmann sie noch immer als wirksames Hausmittel schätzt. Ihr scharf bitterer Geschmack, ihre frühere Bedeutung als Arzneimittel, sowie der Umstand, dafs mehrere dem Laserpitium botanisch nahestehende Pflanzen in ihren Wurzeln eigenthümliche, merkwürdige Stoffe, wie das Athamantin, Peucedanin u. s. w. erzeugen, veranlafsten mich, die weifse Enzianwurzel auf ihren Bitterstoff näher zu untersuchen. Es ist mir gelungen, darin einen neuen, interessanten Körper aufzufinden, welchem ich den Namen „*Laserpitin*“ beigelegt habe und dessen Darstellung und chemisches Verhalten ich in Folgendem näher darlegen werde.

*Darstellung und Eigenschaften.* — Eine beliebige Menge der trockenen, fein zerschnittenen Wurzel von Laserpitium

latifolium wird zweimal bei einer Temperatur von 60° C. mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 80 pC. erschöpft. Von den filtrirten Auszügen wird im Wasserbade so weit wie möglich sämmtlicher Weingeist abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte sondert sich bei ruhigem Stehen in zwei getrennte Schichten, in eine wässerige, gelbbraune, untere, und in eine harzige, braune, obere. Diese obere braune Schicht enthält neben braunem Harz fast alles Laserpitin. Sie wird von der wässerigen Schicht getrennt und in einem flachen Gefäfs mehrere Tage der Ruhe überlassen, bis sie in einen krümlichen Krystallbrei übergegangen ist. Der Krystallbrei wird auf einem Filter mit schwachem Weingeist gewaschen, bis er ziemlich farblos geworden. Auf diese Weise wird — freilich nicht ganz ohne Verlust an Laserpitin — das leichter lösliche Harz gröfstentheils entfernt; die letzten Antheile haften aber dem Laserpitin so fest an, dafs sie durch öfteres Umkrystallisiren nur schwer zu beseitigen sind. Man erreicht diefs leicht durch Behandeln mit Schwefelblei. Der mit Weingeist gewaschene Krystallbrei wird in Alkohol gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch nur Harz gefällt wird. Dann wird durch Schwefelwasserstoff alles Blei gefällt, die Lösung einige Zeit erwärmt, das Schwefelblei abfiltrirt und nochmals mit heifsem Weingeist ausgezogen. Nun wird die Lösung durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht. Anfangs scheidet sich etwas flockige Materie ab; ist diese abfiltrirt, so erhält man vollkommen farblose, glänzende Krystalle, welche an der Luft zu trocknen sind, um die anhaftende Essigsäure zu verdunsten.

Das reine Laserpitin krystallisirt leicht in vollkommen farblosen rhombischen Prismen; es ist ohne Geruch und Geschmack. Dasjenige, welches noch durch etwas braunes Harz verunreinigt ist, schmeckt bitter. Es ist in kaltem und

kochendem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzin und in fetten Oelen; noch anhängendes braunes Harz vermehrt die Löslichkeit um ein Bedeutendes. Am Leichtesten ist es in Chloroform löslich, welches mehr löst, als das eigene Gewicht beträgt. Die Verhältnisse der wichtigsten Lösungsmittel bei 17,5° C. sind folgende: 1 Theil Laserpitin bedarf zur Auflösung 3,59 Theile Aether; 8,99 Theile absoluten Alkohol; 12,34 Theile Schwefelkohlenstoff und 21,73 Theile Alkohol von 85 pC. Die alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral und schmeckt sehr intensiv bitter. Es ist schwerer als Wasser. Die reine Substanz schmilzt bei 114° C. zu farblosen, ölförmigen Tropfen, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Unreine Krystalle zeigen veränderlichen und bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. Das geschmolzene Laserpitin erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die wieder nach einiger Zeit, bald früher, bald später, in den krystallinischen Zustand übergeht. In dem amorphen Zustand scheidet es sich auch aus seinen Lösungen in Chloroform oder Aether ab, sowie überhaupt aus seinen Lösungen, wenn dieselben rasch verdunstet werden. Das amorphe Laserpitin hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als das krystallisirte, löst sich leichter in seinen Lösungsmitteln und scheidet sich aus denselben meist wieder amorph ab. Wird das Laserpitin über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verflüchtigt es sich und sublimirt unzersetzt in ölförmigen Tropfen. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig gefällt. Das Laserpitin ist in wässerigen Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak nicht löslich, weder in der Kälte noch in der Wärme, eben so wenig in verdünnten Säuren. Gleichfalls ist es unlöslich in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, bei Erwärmung mit kirschrother Farbe; durch Wasser wird

es aus dieser Lösung (unverändert?) gefällt. Von rauchender Salpetersäure wird es ebenfalls gelöst; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen weifsen Niederschlag ab. Die alkoholische Lösung wird durch weingeistige Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Sublimat, Jodkalium und den Alkalien nicht gefällt. Mit Kali zusammengeschmolzen, wobei eine gelbbraune Masse entsteht, entwickelt sich ein angenehmer, minzartiger Geruch.

*Verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure.* — Da, wie schon erwähnt, das Laserpitin sich gegen wässerige Salzsäure indifferent verhält, so suchte ich das salzsaure Gas direct darauf einwirken zu lassen, sowohl auf die alkoholische Lösung, als auf die trockene Substanz.

Ich sättigte eine concentrirte Auflösung von Laserpitin in Weingeist vollkommen mit Chlorwasserstoffgas, in der Erwartung, dadurch eine Spaltung des Laserpitins hervorzubringen. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung liefs aber neben dem Ausstofsen von Chlorwasserstoffgas durchaus keinen Geruch von einem etwa gebildeten Aether wahrnehmen. Als ich sie auf dem Wasserbade zur Trockne brachte, blieb das Laserpitin als amorphe Masse zurück, so wie es sich überhaupt aus seinen Lösungen beim raschen Verdunsten abscheidet. Es hatte keinerlei Einwirkung stattgefunden. — Darauf leitete ich längere Zeit über in einer Kugelröhre befindliches Laserpitin einen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas. Das Laserpitin verhielt sich dabei vollkommen indifferent; es backte weder zusammen, noch erhitzte es sich, wie solches das Athamantin, einer gleichen Behandlung unterworfen, mit Leichtigkeit thut. Ich brachte nun das Laserpitin durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen. Aber auch dadurch wurde keine Einwirkung eingeleitet. Die Kugelröhre mit der Substanz zeigte nach der Behandlung mit Salzsäuregas dasselbe Gewicht

wie vorher, und das Laserpitin besafs dieselben Eigenschaften wie zuvor.

Nun erhitzte ich eine Portion Laserpitin mit wässeriger concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Oelbade mehrere Stunden bis auf 150° C. Die Salzsäure hatte dadurch eine kirschrothe Farbe von aufgelöster Substanz angenommen. Der gröfste Theil des Laserpitins war in eine braune schmierige Masse verwandelt, welche auf der Oberfläche der Säure ruhte. Die rothe salzsaure Lösung gab beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen klebrigen, braunschwarzen Rückstand, welcher sich mit schmutzig-grüner Farbe in Alkohol löste, und, nachdem dieser ohne Anwendung von Wärme verdunstet, in dem klebrigen Zustand wieder zurückblieb. Die braune schmierige Masse, mit Wasser gewaschen, in dem sie unlöslich war, lieferte in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet nichts Krystallinisches.

Ich schlofs nun einen Theil Laserpitin mit verdünnter Schwefelsäure in ein Glasrohr ein und erhitzte dasselbe im Oelbade mehrere Stunden auf 150° C., um auf diese Weise nach Art der Glucoside eine Spaltung zu bewirken. Da hierdurch keine chemische Einwirkung stattgefunden hatte (die Krystalle waren nur zu einer amorphen Kugel zusammengeschmolzen) so erhitzte ich die Röhre einen Tag lang auf 250° C. Durch die erhöhte Temperatur hatte kaum eine Einwirkung stattgefunden. Die amorphe Kugel der Substanz hatte ihre Form und Farbe nicht verändert; ein Geruch trat beim Oeffnen des Rohres nicht auf, eben so wenig eine Entwickelung von Kohlensäure. Dahingegen blieb beim Verdunsten der abfiltrirten Schwefelsäure wenig kohlige Materie zurück. Auch dieser Versuch war ohne Resultat.

*Verhalten gegen Alkalien.* — Wird Laserpitin längere Zeit mit schwacher wässeriger Kalilauge gekocht, so findet

doch nicht die geringste Einwirkung statt. Sobald die Lauge hierdurch sehr concentrirt geworden ist, beginnt das Laserpitin auf der Oberfläche zu ölförmigen Tropfen zu schmelzen. Bei fortgesetztem Kochen, bis die Lauge die Dickflüssigkeit eines Syrups erlangt hat, bräunt sich dieselbe, das Laserpitin wird nach und nach aufgelöst, aber bei weiterem Eindunsten scheidet sich wieder ein röthlich-brauner, dickflüssiger Körper ab, der schliefslich mit dem festgewordenen Kali eine homogene braunrothe Masse darstellt. Hierbei nahm ich denselben minzartigen Geruch wahr, welcher beim Schmelzen des Laserpitins mit festem Kalihydrat entsteht. Die erhaltene braune Masse löste sich leicht in Wasser auf, beim Verdunsten desselben schieden sich aber bald wieder braune Tropfen des entstandenen Körpers ab. Dieser braune Körper war also bei hinreichendem Wasser leicht in Kali löslich.

Kocht man das Laserpitin statt mit wässeriger mit weingeistiger Kalilösung, in der es sich sofort löst, so nimmt die Lösung bald eine braunrothe Farbe an. Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich aus der Lösung ebenfalls die braune Materie ab, die sich bei Wasserzusatz wieder auflöst.

Die beim Verdunsten des Wassers zurückgebliebene braunrothe Masse entwickelte beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure deutlich saure Dämpfe, welche an Essigsäure oder Propionsäure erinnerten. Derselbe Geruch trat auf beim Uebergiefsen des mit Kali zusammengeschmolzenen Laserpitins mit verdünnter Schwefelsäure. Ich vermuthete defshalb, dafs das Laserpitin, ähnlich dem Athamantin, mit dem es überhaupt mehrere Eigenschaften gemein hat, durch die Behandlung mit Kali in eine flüchtige Säure und in einen alkoholartigen Körper zerlegt werde, und liefs nun sehr concentrirte Kalilauge in folgender Weise einwirken. Etwa 1 Grm. Laserpitin benetzte ich in einer Porcellanschale mit destillirtem Wasser und gab ein Stück Kalihydrat hinzu.

Schon durch die durch das Zergehen des Kali's im Wasser freiwerdende Wärme fand eine Einwirkung statt, indem die äufseren Flächen der kleinen Krystalle schwach gebräunt wurden. Je mehr ich durch gelindes Erwärmen die Kalilauge concentrirte, wobei ich sorgfältig jede Ueberhitzung vermied, so dafs der minzartige Geruch kaum auftrat, nahm die Einwirkung zu, bis schliefslich die trockene braunrothe Masse zurückblieb. Diese brachte ich in der Absicht, falls eine flüchtige Säure entstanden und nun an Kali gebunden wäre, in einen kleinen Glaskolben, übersättigte mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich eine harzige Schicht auf der Oberfläche absonderte und gleichzeitig schwefelsaures Kali sich ausschied, legte einen Liebig'schen Kühler vor und destillirte. Zu meiner grofsen Ueberraschung destillirten mit den Wasserdämpfen ölförmige Tropfen über, die sich in der Mitte des Kühlrohrs zu schönen farblosen Krystallen verdichteten. Das übergehende Destillat war milchig getrübt, von stark saurer Reaction und besafs den ausgesprochenen Geruch der Angelicasäure. Nach 24 Stunden waren daraus einige sehr schön ausgebildete, vollkommen farblose Krystalle abgeschieden. Auch die Krystalle im Kühlrohr besafsen denselben Geruch und schienen danach, so wie nach ihrer äufseren Form nichts anderes als reine Angelicasäure zu sein.

Geruch und Ansehen konnten jedoch als positiver Beweis nicht gelten. Ich suchte defshalb eine gröfsere Menge dieses Körpers zu gewinnen, wobei ich das erwähnte Verfahren etwas abänderte. Ich versetzte eine in der Wärme gesättigte Lösung von Laserpitin in Weingeist mit so viel einer sehr concentrirten wässerigen Kalilösung, dafs der entstehende Niederschlag sich wieder auflöste. Nun erhitzte ich diese Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbade, bis aller Alkohol verjagt war. Dann neutralisirte ich die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sie viel heller wurde

und braune Flocken einer harzigen Substanz abschied. Nachdem diese abfiltrirt war, brachte ich die gelbgefärbte Lösung in einen Kolben und übersättigte sie nun mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie milchig getrübt wurde. Jetzt destillirte ich mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler, so lange noch saure Flüssigkeit überging. Die Anfangs im Kühlrohr verdichteten Krystalle wurden von den nachdestillirenden Wasserdämpfen bald mit fortgerissen und gelöst. Das Destillat schüttelte ich wiederholt mit Aether, bis dasselbe kaum noch saure Reaction besafs. Den abgehobenen Aether liefs ich langsam verdunsten, wobei vollkommen farblose Krystalle in Form feiner Nadeln zurückblieben. Diese liefsen sich leicht sublimiren. Den Schmelzpunkt der sublimirten Substanz fand ich bei 44° C., während der Schmelzpunkt der Angelicasäure bei 45° C. liegen soll. Die aus der ätherischen Lösung zurückgebliebenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle unterwarf ich einer Elementaranalyse, welche durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff ausgeführt wurde.

0,1967 Grm. Substanz gaben 0,4358 Kohlensäure und 0,1439 Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung :

| | | | Angelicasäure |
|---|---|---|---|
| C | 60,04 | $C^{10}$ | 60 |
| H | 8,13 | $H^{8}$ | 8 |
| O | (31,83) | $O^{4}$ | 32 |
| | 100,00 | | 100. |

Vergleicht man dieses Resultat mit der procentischen Zusammensetzung der Angelicasäure, so findet man beinahe vollkommen dieselben Zahlen. Bei dieser Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte der Angelicasäure hielt ich die Identität beider Körper für dargethan und nahm defshalb von weiteren Analysen Abstand.

Das Auftreten der Angelicasäure erklärt es auch, dafs beim Uebergiefsen des mit Kali zusammengeschmolzenen Laserpitins mit verdünnter Schwefelsäure saure Dämpfe auftraten, die, wie vermuthet, wirklich Essigsäure und Propionsäure sein mufsten, indem die Angelicasäure beim Erhitzen mit Kalihydrat bekanntlich in diese beiden Säuren gespalten wird.

$$\underbrace{C^{10}H^8O^4}_{\text{Angelica-säure}} + 4\,HO = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Essig-säure}} + \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Propion-säure.}} + 2\,H.$$

---

Während von der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung die Angelicasäure überdestillirte, schieden sich in dem Kolben nach und nach braunrothe, zu Boden sinkende Tropfen ab, von denen schliefslich ein kleiner Theil mit den Wasserdämpfen übergerissen wurde, der sich aber wieder in dem Kühlrohr zu gelben Tropfen verdichtete.

War nach Analogie des Athamantins oder des Imperatorins das Laserpitin durch die Behandlung mit Kali in eine Säure und einen alkoholartigen Körper zerlegt, so mufste die in braunrothen Tropfen abgeschiedene Masse oder das vorher abfiltrirte Harz denselben, wahrscheinlich im unreinen, durch weitergehende Einwirkung des Kali's bewirkten Zustande repräsentiren.

Diese braune Masse wurde beim Erkalten fest und war in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ich löste dieselbe in Alkohol, filtrirte und liefs die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Die Lösung war von rothbrauner Farbe; ich hielt sie anfangs nicht für rein, vermochte aber nicht eine Probe durch Thierkohle u. dgl. zu entfärben. Sie lieferte verdunstet eine bräunliche harzige Masse, die sich an den Wänden der Krystallisationsschale in gelben Tropfen

angesetzt hatte und allmälig fest wurde. Nach längerer Zeit ging diese amorphe Masse gröfstentheils in den krystallinischen Zustand über. Sie läfst sich nicht ohne Zersetzung sublimiren, löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder amorph gefällt. Das ist eine Eigenschaft vieler Alkohole. Sie besitzt ferner einen pfefferartigen Geruch und etwas kratzenden Geschmack. Für diesen alkoholartigen Körper erlaube ich mir den Namen „*Laserol*“ vorzuschlagen.

Da ich nun das Laserol nicht anders zu erhalten vermochte, so machte ich von demselben, nachdem es so lange über Schwefelsäure gestanden, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, eine Analyse, die durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff ausgeführt wurde.

0,2075 Grm. Substanz gaben 0,5010 Kohlensäure und 0,1636 Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel $C^{28}H^{22}O^8$ :

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C^{28}$ | 168 | 66,14 | 65,85 |
| $H^{22}$ | 22 | 8,66 | 8,76 |
| $O^8$ | 64 | 25,20 | — |
| | 254 | 100,00. | |

Die gefundenen Procentzahlen stimmen sehr genau zu den berechneten und aufserdem findet diese Formel Bestätigung, indem sie in genauer Beziehung steht zu der für das Laserpitin gefundenen Zusammensetzung.

*Zusammensetzung und Constitution des Laserpitins.* — Das Laserpitin enthält keinen Stickstoff. Die elementare Zusammensetzung ermittelte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff. Ich verwandte dazu Laserpitin von verschiedenen Darstellungen,

damit die gefundene Zusammensetzung nicht als eine zufällig gefundene erscheine.

I. 0,2025 Grm. Substanz gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,1535 Wasser.

II. 0,2750 Grm. Substanz gaben 0,6690 Kohlensäure und 0,2055 Wasser.

III. 0,2183 Grm. Substanz gaben 0,5214 Kohlensäure und 0,1658 Wasser.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C^{48}H^{36}O^{14}$ :

| | beerechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C^{48}$ | 288 | 66,05 | 65,79 | 66,34 | 65,95 |
| $H^{36}$ | 36 | 8,26 | 8,42 | 8,30 | 8,44 |
| $O^{14}$ | 112 | 25,69 | — | — | — |
| | 436 | 100,00. | | | |

Ganz besonders aber erhält die gefundene Formel Wahrscheinlichkeit, indem sie auf eine glatte Weise unter Zutritt von 2 HO die Zersetzung des Laserpitins in Angelicasäure und Laserol erklärt :

$$\underbrace{C^{48}H^{36}O^{14}}_{\text{Laserpitin}} + 2\,HO = \underbrace{C^{28}H^{22}O^{8}}_{\text{Laserol}} + \underbrace{2\,(C^{10}H^{8}O^{4})}_{\text{Angelicasäure.}}$$

Das Laserpitin besitzt demnach denselben Kohlenstoffgehalt wie Athamantin, Peucedanin und das diesem identische Imperatorin, wie es denn überhaupt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit diesen Körpern übereinstimmt. Bemerkenswerth ist, dafs diese Körper sämmtlich von botanisch nahestehenden Pflanzen aus einer natürlichen Familie abstammen.

Früher wurden diese Verbindungen als Fette betrachtet, in denen dem alkoholartigen Körper die Rolle des Lipyloxyds zugetheilt wurde. Seitdem man aber nach den vortrefflichen Arbeiten von Wurtz, Berthelot und Anderen über die mehrsäurigen (mehratomigen) Alkohole das Glycerin als einen dreiatomigen Alkohol erkannt hat und die Fette als zusammengesetzte Aether betrachtet, seitdem sieht man auch diese

Verbindungen als zusammengesetzte Aether an. So würde das Laserpitin zu betrachten sein als ein zusammengesetzter Aether, bestehend aus dem zweiatomigen Alkohol Laserol verbunden mit 2 Molecülen Angelicasäure und würde ihm folgende typische Formel zukommen :

$$\left.\begin{matrix} C^{28}H^{22}O^{6} \\ 2\,(C^{10}H^{7}O^{3}) \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Aus dieser rationellen Formel würde man bei der Zersetzung des Laserpitins das Auftreten eines ächten, zweiatomigen Alkohols erwarten können $\left.\begin{matrix} C^{28}H^{22}O^{6} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$. Die Zusammensetzung des hierbei beobachteten Laserols unterscheidet sich von dieser Formel um 2 HO. Vielleicht ist daher das Laserol ein mehr dem Aethylenoxyd analoger Körper. Als der Aether eines ächten zweisäurigen Alkohols hätte das Laserpitin bei seiner Zersetzung durch Alkalien *vier* Atome Wasser aufnehmen müssen, während nach der obigen Gleichung nur 2 HO aufgenommen werden. Diese Abweichung kann aber kaum auffallen, wenn man die Zersetzungen des botanisch dem Laserpitin so nahestehenden Athamantins in Vergleich zieht. In der That spaltet sich dieser Körper beim Behandeln mit Salzsäure nach folgenden Gleichungen :

$$\underbrace{C^{48}H^{30}O^{14}}_{\text{Athamantin}} = \underbrace{2\,(C^{10}H^{10}O^{4})}_{\text{Valeriansäure}} + \underbrace{C^{28}H^{10}O^{6}}_{\text{Oreoselon}}$$

$$\underbrace{C^{48}H^{30}O^{14}}_{\text{Athamantin}} + 2\,HO = \underbrace{2\,(C^{10}H^{10}O^{4})}_{\text{Valeriansäure}} + \underbrace{C^{28}H^{12}O^{8}}_{\text{Oreoselin.}}$$

Also auch hier werden bei der Zersetzung nur *zwei* Atome Wasser aufgenommen, obgleich neben dem offenbar alkoholartigen Oreoselin *zwei* Molecule Valeriansäure auftreten.

Laboratorium in Göttingen, März 1865.

# Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Säuren;

von Dr. *H. Wichelhaus.*

Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Phosphorsuperchlorid zerfallen die organischen Säuren in zwei Hauptklassen : in solche nämlich, deren durch Phosphorchlorid erzeugte Chloride bei der Zersetzung mit Wasser die ursprünglichen Säuren regeneriren, und solche, die unter diesen Umständen eine weitergehende Zersetzung erleiden, die unter Beibehaltung des Kohlenstoffgehaltes wasserstoff- und sauerstoffärmere, in ihrem chemischen Verhalten weniger complicirte Verbindungen liefern.

Die erste Klasse wird von den Säuren gebildet, die wir nach neueren Anschauungen als gleichatomig - gleichbasisch bezeichnen können, d. h. die im Stande sind, ihre sämmtlichen specifischen Wasserstoffatome durch Metalle vertreten zu lassen. Auf diese Klasse erstrecken sich die Untersuchungen von Gerhardt, dessen Resultate seither durch zahlreiche Beispiele bestätigt worden sind.

Die zweite Klasse umfafst diejenigen Säuren, deren Basicität geringer ist, als ihre Atomicität, d. h. die neben den durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen noch sogenannte alkoholische enthalten. In dieser Klasse hat sich bisher kein allgemeines Gesetz der Chloridbildung feststellen lassen; ja es scheinen um so mehr Verschiedenheiten des Verhaltens bekannt zu werden, je mehr Säuren auf ihr Verhalten untersucht werden. Wenigstens haben meine Versuche, deren ursprünglicher Zweck war, ein solches Gesetz aufzufinden, anstatt Belege zu liefern für allgemeine Gesichtspunkte, die sich aus den bisher bekannten Thatsachen ableiten liefsen, vielmehr neue hinzugefügt.

Weit entfernt daher, die Frage, wie der Chlorphosphor auf diese Klasse von Säuren wirkt, schon jetzt theoretisch entscheiden zu wollen, begnüge ich mich vielmehr, einstweilen einige gewonnene Resultate als Material zur Beurtheilung der Frage mitzutheilen.

### 1) *Schleimsäure.*

Aus Schleimsäure ist bereits vor längerer Zeit von Liès-Bodart*) eine chlorhaltige Säure dargestellt worden, die neuerdings wieder Gegenstand einer Untersuchung von F. Bode**) wurde und den Namen Chlormuconsäure erhalten hat. Doch erstreckt sich diese Untersuchung auf die Umwandlungsproducte der neuen Säure und die Rückwärtssubstitution des darin enthaltenen Chlors durch Wasserstoff, und nicht auf die Bildungsweise derselben aus Schleimsäure. Was diese letztere betrifft, so bemerkt Kekulé in seinem Lehrbuche***), die neue Säure stehe zu der Schleimsäure in ähnlicher Beziehung, wie die Chlormaleïnsäure zur Weinsäure. In der That sind in beiden Fällen durch Elimination der nicht-basischen, sogenannten alkoholischen Wasserstoffe, deren die Weinsäure 2, die Schleimsäure 4 enthält, Producte von geringerer Atomicität, aber gleicher Basicität entstanden. Es mufs, wenn die Bildung des Chlorids in normaler Weise, d. h. durch Vertretung der neben dem Radical stehenden Wasserreste $H\Theta$ durch Cl geschieht, ein darauf folgender Austritt von Salzsäure angenommen werden, um die Bildung des Chlorids der derivirenden Säuren zu erklären. Das normale Chlorid der Weinsäure $\mathrm{C_4H_2O_2.Cl_4}$ mufs 1 HCl verlieren, um in das Chlorid der Chlormaleïnsäure $\mathrm{C_4HClO_2.Cl_2}$ überzugehen, und eben so das normale Chlorid der Schleimsäure $\mathrm{C_6H_4O_2.Cl_6}$,

*) Diese Annalen C, 325.

**) Daselbst CXXXII, 95.

***) Bd. II, 241.

2 HCl, um ein anderes von der Formel $C_6H_2Cl_2O_2 . Cl_2$ zu bilden, welches der Chlormuconsäure entspricht. Die folgenden Formeln zeigen deutlicher, wie diese Reactionen auf einander folgend zu denken sind :

I. $\left.\begin{matrix}{}^{IV}\\ C_4H_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 4PCl_3 . Cl_2 = C_4H_2O_2 . Cl_4 + 4POCl_3 + 4HCl.$

Weinsäure.

II. $C_4H_2O_2 . Cl_4 = HCl + C_4HClO_2 . Cl_2.$

III. $\left.\begin{matrix}{}^{VI}\\ C_6H_4O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6 + 6PCl_3 . Cl_2 = C_6H_4O_2 . Cl_6 + 6POCl_3 + 6HCl.$

Schleimsäure.

IV. $C_6H_4O_2 . Cl_6 = 2HCl + C_6H_2Cl_2O_2 . Cl_2$

Aus den so schliefslich entstandenen Chloriden würden sich dann in gewöhnlicher Weise die Säuren $\left.\begin{matrix}C_4HClO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chlormaleïnsäure) und $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chlormuconsäure) bilden.

Doch während in diesem Falle der Austritt von HCl als Endglied der Reaction zur Bildung des Chlorids stattfindet, schien es eben so denkbar und von Interesse zu entscheiden, ob nicht für die Schleimsäure z. B. das Chlorid, auf welches die Gleichung III hinführt, als solches beständig ist und erst bei Behandlung mit Wasser eine weitere Zersetzung erleidet.

Der Versuch hat die erstere Vermuthung als die richtige bestätigt.

Wird Schleimsäure mit 6 Aeq. $PCl_5$ gemengt zuerst gelinde und nach Beendigung der alsbald erfolgenden HCl-Entwickelung stärker zum theilweisen Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids erhitzt, so erhält man beim Erkalten der zurückbleibenden Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation, die, wie sich leicht feststellen liefs, nicht aus überschüssigem Chlorphosphor, sondern aus dem gebildeten organischen Chlorid besteht. Dasselbe löst sich bereits in der Kälte in Schwefelkohlenstoff und kann daher durch Um-

krystallisiren gereinigt werden. Doch ist es von grofser Wichtigkeit, dafs nicht nur der hierzu verwandte Schwefelkohlenstoff vollkommen trocken sei, sondern auch, dafs die Lösung vor Berührung mit der feuchten Luft geschützt werde. Am Besten wird daher unter einer Glocke neben Schwefelsäure filtrirt und übrigens in Kolben operirt, die durch Chlorcalciumröhren verschlossen sind. Da unter solchen Umständen die Verdunstung nur sehr langsam vor sich geht, so beschleunigt man zweckmäfsig die Krystallisation durch Einstellen des Kolbens in eine Kältemischung, indem man nachher die Mutterlauge rasch entfernt. Durch langsames Verdunsten erhält man schöne isolirte Krystalle von beträchtlicher Gröfse mit octaëdrischen Endflächen; sie scheinen dem quadratischen Systeme anzugehören. Ihre Zusammensetzung ist, wie die folgende Analyse zeigt, in der That die des Chlorids der Chlormuconsäure : $C_6H_2Cl_2O_2 . Cl_2$ :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_6$ | 29,03 | 29,00 |
| $H_2$ | 0,80 | 0,90 |
| $Cl_4$ | 57,26 | 57,76 |
| $O_2$ | 12,91 | — |
| | 100,00. | |

An der feuchten Luft überziehen sich die anfangs glänzenden, fast durchsichtigen Krystalle bald mit einer matten Schicht und durch Behandeln mit Wasser bilden sie leicht die Säure.

Durch Auflösen derselben in Alkohol und Verdunsten der Lösung erhält man den der Säure entsprechenden Aether, der sich ebenfalls durch seine Schönheit auszeichnet : er krystallisirt in weifsen Säulen, die bald lang gezogen, bald tafelförmig verkürzt sind. Seine Zusammensetzung zeigen die folgenden Zahlen als der Formel : $C_6H_2Cl_2O_2\{O_2 (C_2H_5)_2$ entsprechend :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_{10}$ | 44,94 | 44,83 |
| $H_{12}$ | 4,49 | 4,57 |
| $Cl_2$ | 26,51 | 26,86 |
| $O_4$ | 24,06 | — |
| | 100,00. | |

Derselbe kann auch nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten werden. Es ist mir daher in diesem Punkte nicht möglich, die Angabe Bode's, wonach dieser Aether eine unter Wasser untersinkende Flüssigkeit ist, zu bestätigen, was ich übrigens in Betreff der Mehrzahl seiner Beobachtungen, der Bildung der Muconsäure und der Vergeblichkeit der Versuche, diese letztere in Adipinsäure überzuführen, aus eigener Anschauung thun kann.

Durch Zusammenreiben des Chlormuconsäure-Chlorids mit kohlensaurem Ammoniak wird ein weifses unlösliches Pulver erhalten, das wahrscheinlich ein Amid der Säure darstellt.

### 2. *Zuckersäure.*

Mit der Schleimsäure isomer ist die Zuckersäure; doch ist die Ursache dieser Isomerie noch nicht aufgeklärt, und es schien daher doppelt interessant, die Chloride der beiden Säuren zu vergleichen, da dieselben vielleicht Aufklärung über diesen Punkt geben könnten.

Leider aber scheint die bekanntermafsen sehr unbeständige Zuckersäure der Einwirkung eines so heftigen Agens, wie Phosphorchlorid, nicht widerstehen zu können, sondern vielmehr dadurch zerstört zu werden.

Bereits bei dem Mengen von Zuckersäure oder zuckersauren Salzen mit Phosphorchlorid zeigt sich, wenn man nicht besondere Vorsicht anwendet, ein Verkohlen der Masse. Doch findet diefs mehr oder weniger bei vielen organischen Salzen statt und wird fast vollständig dadurch vermieden, dafs man zu einer gröfseren Menge des abgewogenen Phos-

phorchlorids sehr allmälig und unter beständigem Mengen das organische Salz zufügt.

Ein so erhaltenes noch ganz weifses Gemenge von zuckersaurem Cadmium mit 6 Aeq. Phosphorchlorid wurde dann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt: es tritt eine heftige und bald endigende Reaction ein, die eine braune, durch das entstandene Phosphoroxychlorid halbflüssige Masse zurückläfst. Dieselbe löst sich fast vollständig in Wasser; eben so in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung lassen sich durch Schütteln mit Aether nur geringe Mengen einer nicht chlorhaltigen organischen Substanz ausziehen, und aus der alkoholischen krystallisiren Gemenge von organischen und unorganischen Substanzen, die sich nicht wohl trennen lassen. Es wurde dann versucht, dem Rohproduct unmittelbar nach beendigter Reaction das etwa entstandene Chlorid durch Schwefelkohlenstoff zu entziehen, doch ohne Erfolg. Es scheint daher ziemlich unzweifelhaft, dafs die Zuckersäure durch die Reaction zerstört wird, ohne characterisirte Chloride zu bilden.

### 3. *Glycerinsäure.*

Gelegentlich seiner Untersuchung *) über die Eiwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure hat Beilstein auch einen Versuch mit glycerinsaurem Blei und Chlorphosphor gemacht, der jedoch ohne bestimmtes Resultat blieb.

Glycerinsäure selbst mit einem festen Körper, wie Chlorphosphor, der auf der Oberfläche derselben sofort Blasen bildet, zu mengen, ist eine schwer ausführbare, wenn nicht unmögliche Operation. Dieselbe wird sehr erleichtert durch Zusatz von Phosphoroxychlorid, welches, ohnedies bei der Reaction entstehend, auf die Glycerinsäure weiter keinen Einflufs hat, als dafs es dieselbe vollständig entwässert. Sie bildet, auf dem Phosphoroxychlorid schwimmend, eine Schichte von

*) Diese Annalen CXXII, 366 ff.

grofser Ausdehnung und kann durch Bewegung des Gefäfses mit dem Chlorphosphor, den man allmälig zufügt, in sehr gleichmäfsige Berührung gebracht werden. Die Reaction ist anfangs sehr heftig und wird zweckmäfsig durch Abkühlen gemäfsigt. Doch kann sie, wenn man, wie die Theorie es vorschreibt, 3 Aeq. $PCl_5$ auf 1 Aeq. Glycerinsäure anwendet, nur durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Nachdem von dem so erhaltenen Chlorid die Hauptmasse des Phosphoroxychlorids abdestillirt war, wurde dasselbe durch vorsichtiges Eingiefsen in gut gekühlten Alkohol in den Aether der entsprechenden Säure übergeführt. Die alkoholische Lösung wird dann wiederum destillirt und das Destillat aufgefangen, sobald sich daraus durch Zusatz von Wasser ölige Tropfen abscheiden lassen. Man versetzt nach Beendigung der Destillation, die mit schliefslicher Verkohlung des Rückstandes verbunden geht, das Destillat mit Wasser, läfst absitzen, wascht nochmals mit Wasser und trocknet dann mit Chlorcalcium. Das Product besitzt den stechenden Geruch des Chlorpropionsäure-Aethers und siedet, durch Rectification gereinigt, bei 150 bis 151°. Durch Behandeln desselben mit Barytwasser in der Kälte und langsames Verdunsten wurde daraus ein Barytsalz erhalten, das nach dem Umkrystallisiren warzenförmige Aggregate bildet und die Zusammensetzung des chlorpropionsauren Baryts : $\left.\begin{matrix}C_3H_4Cl\Theta \\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta$ besitzt.

| | berechnet | gefunden I. | gefunden III. |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 20,45 | 20,36 | 20,06 |
| $H_4$ | 2,28 | 2,33 | 2,41 |
| Cl | 20,17 | 20,31 | — |
| $\Theta_2$ | 18,18 | — | — |
| Ba | 38,92 | — | — |
| | 100,00. | | |

Die Entstehung der Monochlorpropionsäure aus Glycerinsäure ist ein Resultat, das nach den bisher bekannten Thatsachen durchaus nicht zu erwarten war. Durch die vollständige oder theilweise Ersetzung der in der Glycerinsäure

neben dem Radical angenommenen Wasserreste HΘ durch Cl leiten sich daraus folgende drei Chloride ab :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \text{ giebt : } \left.\begin{matrix}C_3H_3\Theta\\H_3\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2 - \left.\begin{matrix}C_3H_3\Theta\\H\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta - C_3H_3\Theta . Cl_3.$$

Aus dem letzten dieser Chloride, das die vollständige Ersetzung darstellt und bei dem Verbrauch von 3 Aeq. $PCl_5$ auf 1 Aeq. Säure resultiren mufste, entsteht bei normaler Umwandlung durch Wasser Bichlorpropionsäure unter Austritt von Salzsäure :

$$C_3H_3\Theta . Cl_3 + H_2\Theta = HCl + \left.\begin{matrix}C_3H_3Cl_2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Bichlorpropionsäure war daher das mit grofser Wahrscheinlichkeit zu erwartende Product. Dafs nun in derselben eine Rückwärtssubstitution von Chlor durch Wasserstoff stattfindet, entbehrt bisher aller Analogie.

Zwar verdient es, bemerkt zu werden, dafs das Endproduct der Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerinsäure ebenfalls Monojodpropionsäure ist und dafs auch diese Reaction nur durch Annahme von Zwischengliedern erklärt werden kann, wie diefs neuerdings Moldenhauer *) gezeigt hat. Doch ist die reducirende Wirkung des bei dieser Reaction ins Spiel kommenden Jodwasserstoffs eine bekannte Thatsache, und die Rückwärtssubstitution, die dieses letztere in Jodsubstitutionsproducten hervorbringen kann, hat durch die Versuche von Kekulé **) eine glänzende Verallgemeinerung erfahren, während dagegen eine analoge Rolle dem Chlorwasserstoff noch nicht zuerkannt worden ist.

Ob nun die so erhaltene Chlorpropionsäure identisch oder isomer mit der aus Milchsäure dargestellten ist, und welches ihre beiderseitigen Umwandlungsproducte sind, scheint mir einer eingehenden Untersuchung werth.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 327.

**) Daselbst CXXXI, 223.

Ich will hier nur in der Kürze mittheilen, was ich bisher darüber beobachtet habe. Die aus dem oben erwähnten Barytsalz dargestellte Säure ist krystallisirbar und schmilzt bei 65°. Sie zeichnet sich durch eine grofse Flüchtigkeit aus, so dafs es schwierig ist, gröfsere Mengen davon in den Gefäfsen zurückzuhalten.

Wird eine Lösung derselben mit überschüssigem Silberoxyd digerirt, so erhält man durch Eindampfen des Filtrats ein schön in Nadeln krystallisirtes Silbersalz, über dessen Zusammensetzung die folgenden Bestimmungen Rechenschaft geben.

I. 0,2686 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1697 $C\Theta_2$ und 0,0343 $H_2\Theta$.

II. 0,2791 Grm. gaben 0,1748 $C\Theta_2$ und 0,0343 $H_2\Theta$.

I. 0,2764 Grm. gaben 0,1680 AgCl + 0,0139 Ag.

II. 0,1594 Grm. gaben 0,1064 AgCl.

In Procenten ausgedrückt :

| I. | II. |
|---|---|
| 17,23 | 17,43 pC. C |
| 1,42 | 1,36 pC. H |
| 50,77 | 50,23 pC. Ag. |

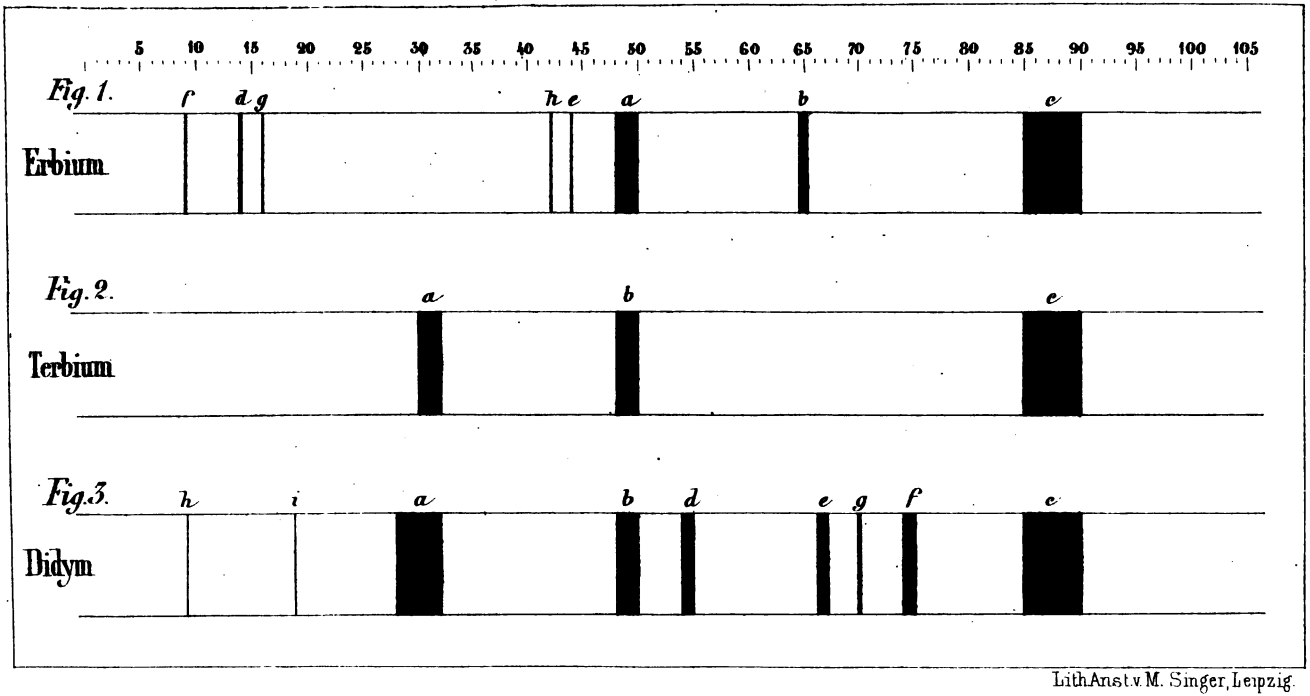
Daraus berechnet sich die Formel $C_3H_3Ag\Theta_4$. Eine Säure von der Formel $C_3H_4\Theta_4$ kann aus der Chlorpropionsäure $C_3H_5Cl\Theta_2$ nur entstanden gedacht werden, wenn neben der Ersetzung von Cl durch $H\Theta$, die auf die Formel $C_3H_6\Theta_3$ führt, noch eine Oxydation in Folge von Reduction des Silberoxyds stattfindet. In der That liefs sich, als der Versuch mit Quecksilberoxyd wiederholt wurde, die Entstehung von Quecksilberchlorür, d. h. eine stattfindende Reduction, mit vollkommener Sicherheit nachweisen.

Die freie Säure, die sich durch den Mindergehalt von 2H von der Glycerinsäure unterscheiden würde, ist flüssig.

Ich hoffe, über diesen interessanten Körper bald Näheres mittheilen zu können.

Kekulé's Laboratorium in Gent, April 1865.

Ausgegeben den 22. Juli 1865.




Lith. Anst. v. M. Singer, Leipzig.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXV. Bandes drittes Heft.

# Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des königl. Gewerbeinstituts zu Berlin.

## I. Ueber einige neue Derivate des Acetylens;

von *Max Berend.*

Verbindungen des Acetylens mit Jod waren bis vor kurzer Zeit überhaupt noch nicht dargestellt; vor einigen Monaten hat Berthelot zwei solche, durch directe Einwirkung von Jod und von Jodwasserstoff auf Acetylen entstanden, kennen gelehrt. Es gelingt leicht, noch eine dritte Jodverbindung, von der Zusammensetzung $C_4H_2J_4$, durch Behandlung von Acetylensilber mit Jod zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: Nach einer Methode von Sawitsch, die meines Wissens noch nicht veröffentlicht und deren Mittheilung ich der Güte des Herrn Dr. Baeyer verdanke, bringt man in einen geräumigen Kolben Aethylenbromid mit so viel alkoholischer Kalilauge, wie zur Entziehung alles vorhandenen Broms hinreichen würde; die beim Erwärmen im Wasserbade aus diesem Kolben sich entwickelnden Dämpfe werden in einen zweiten, ebenfalls zu erwärmenden Kolben

geleitet, der eben so viel alkoholische Kalilauge enthält, wie der erste. Zur Condensation des Alkohols ist dieser zweite Kolben mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühler verbunden. Das durch den Kühler entweichende Gas erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen reichlichen Niederschlag von Acetylensilber. Die Reaction geht dabei in folgender Weise vor sich :

I. $C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br$.

II. $C_2H_3Br - HBr = C_2H_2$.

Dieses Acetylensilber, das man übrigens seiner grofsen Explosivität halber stets unter Wasser aufbewahren mufs, wird in einer Flasche mit ätherischer Jodlösung geschüttelt, so lange solche noch entfärbt wird; hebt man dann die ätherische Flüssigkeit ab, so bleiben nach dem Verdunsten des Aethers schwach gelblich gefärbte Krystalle von höchst widerwärtigem, die Augen sehr stark angreifendem Geruche zurück, welche, nach dem Trocknen über Chlorcalcium (über Schwefelsäure zersetzen sich dieselben), die Zusammensetzung $C_4H_2J_4$ zeigen.

I. 0,3697 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0161 $H_2O$ und 0,1162 $CO_2$, entsprechend 0,48 pC. H und 8,601 pC. C.

II. 0,8035 Grm. gaben 0,0258 $H_2O$ und 0,2701 $CO_2$, entsprechend 0,361 pC. H und 9,14 pC. C.

III. 0,4691 Grm. gaben 0,0151 $H_2O$ und 0,1493 $CO_2$, entsprechend 0,362 pC. H und 8,68 pC. C.

IV. 0,2731 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,4638 AgJ, entsprechend 91,76 pC. Jod.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_4$ | 48 | 8,60 | 8,60 | 9,14 | 8,68 |
| $H_2$ | 2 | 0,36 | 0,48 | 0,36 | 0,36 |
| $J_4$ | 508 | 91,04 | 91,76 | | |

Es würde also dem Acetylensilber, dem nach Reboul's ungefährer Silberbestimmung die Formel $\begin{matrix} C_2HAg \\ C_2HAg \end{matrix} + Ag_2O$ zu-

kommt, alles Silber entzogen und so die Verbindung $\begin{matrix}C_2HJ\\C_2HJ\end{matrix} + J_2$ gebildet. — Das Acetylenjodid schmilzt unter Bräunung und theilweiser Zersetzung bei 74°, ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Baryt und Chloroform ist dasselbe leicht löslich.

Erhitzt man Acetylenjodid mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade, so bildet sich viel Acetylen, und wenn man dann das überschüssige Kali durch Kohlensäure aus der alkoholischen Lösung fällt, so erhält man Spuren eines noch Jod enthaltenden, eigenthümlich riechenden, sehr flüchtigen und leicht zersetzbaren Oeles, das wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_2HJ$ besitzt. Ich konnte jedoch, selbst bei Opfern grofser Mengen von Acetylenjodid, nicht eine zur Analyse hinreichende Quantität dieses Körpers erhalten. Derselbe Körper bildet sich, wenn man überhaupt das Acetylenjodid der Einwirkung reducirender Agentien unterwirft, stets neben Acetylen.

Fügt man zur ätherischen Lösung des Acetylenjodids Brom im Ueberschufs, so findet ziemlich heftige Einwirkung unter Bildung von HBr und Ausscheidung von Jod statt. Läfst man dann den Aether verdampfen und wascht den Rückstand mit verdünnter Kalilauge, so erhält man schöne weifse Krystalle von nicht unangenehmem, an Bromoform oder Bromkohlenstoff erinnerndem Geruch. Diese Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,5759 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1387 $CO_2$, entsprechend 6,41 pC. C.

II. 0,5301 Grm. gaben 0,1269 $CO_2$, entsprechend 6,53 pC. C.

III. 0,5188 Grm. gaben 0,1274 $CO_2$, entsprechend 6,69 pC. C. — Der gefundene Wasserstoff schwankte zwischen 0,25 und 0,38 pC.

IV. 0,1282 Grm. mit Kalk geglüht und mit salpetersaurem Palladium gefällt gaben 0,0307 metallisches Palladium, entsprechend 57,18 pC. Jod.

V. 0,4911 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,9341 AgBr + AgJ. Daraus berechnet sich mit zu Grundelegung von IV. 35,92 pC. Brom.

VI. 0,3861 Grm. gaben 0,7384 AgBr + AgJ, entsprechend 36,36 pC. Brom.

VII. 0,4755 Grm. gaben 0,9057 AgBr + AgJ, entsprechend 36,03 pC. Brom.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $C_4J_3Br_3$.

| | berechnet | | gefunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. | IV. | VII. |
| $C_4$ | 48 | 7,17 | 6,41 | 6,53 | 6,69 | — | — | — | — |
| $Br_3$ | 240 | 35,88 | — | — | — | — | 35,92 | 36,36 | 36,03 |
| $J_3$ | 381 | 56,95 | — | — | — | 57,18 | — | — | — |

Dieser Körper entsteht aus dem Acetylenjodid auf folgende Weise :

$$\begin{matrix} C_2HJ \\ C_2HJ \end{matrix}\!\!\!

Rückstand einigemal aus Aether oder Chloroform um, so erhält man schön gelb gefärbte, seideartig glänzende Nadeln, welche bei der Analyse Zahlen gaben, die auf die Formel $\begin{matrix} C_2HNO_2 \\ C_2HJ \end{matrix} + J_2$ schliefsen lassen. Ich habe jedoch constant bedeutend zuviel H gefunden :

I. 0,2568 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0262 $H_2O$ und 0,0956 $CO_2$, entsprechend 1,13 pC. H und 10,12 pC. C.

II. 0,4832 Grm. gaben 0,0499 $H_2O$ und 0,1512 $CO_2$, entsprechend 1,2 pC. H und 9,5 pC. C.

III. 0,5026 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode analysirt 0,016 N, entsprechend 3,18 pC. N.

VI. 0,3907 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,5820 AgJ, entsprechend 80,49 pC. Jod.

| | berechnet | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_4$ | 48 | 10,06 | 10,12 | 9,5 | — | — |
| $H_2$ | 2 | 0,42 | 1,12 | 1,2 | — | — |
| N | 14 | 2,93 | — | — | 3,18 | — |
| $J_3$ | 381 | 79,88 | — | — | — | 80,49 |
| $O_2$ | 32 | 6,71 | — | — | — | — |

Dieser Körper ist aufserordentlich leicht zersetzbar, und diefs ist wohl auch der Grund, dafs die Analysen nur so mangelhafte Zahlen gaben. Nur wenige Tage, selbst im Vacuum aufbewahrt giebt er rothe Dämpfe aus und wird allmälig ganz stickstofffrei. Mehrere Proben der Analyse unterworfen ergaben eine solche stetige Abnahme des Stickstoffs, während natürlich der Jodgehalt zunahm. Hat man die Krystalle etwa eine Woche aufbewahrt, so ist auch keine Spur Stickstoff mehr in denselben nachzuweisen, sie haben ihren Glanz verloren und geben Zahlen, aus denen sich die Formel $C_2HJ_3$ berechnen läfst.

I. 0,7573 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0396 $H_2O$ und 0,1731 $CO_2$, entsprechend 0,58 pC. H und 6,25 pC. C.

II. 0,2376 Grm. gaben 0,0120 $H_2O$ und 0,0546 $CO_2$, entsprechend 0,55 pC. H und 6,27 pC. C.

III. 0,3475 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,6029 AgJ, entsprechend 93,76 pC. J.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_2$ | 24 | 5,91 | 6,25 | 6,27 | — |
| H | 1 | 0,25 | 0,58 | 0,55 | — |
| $J_3$ | 381 | 93,84 | — | — | 93,76 |

Ganz anders als Jod verhält sich Brom zu Acetylensilber. Unter dem Einflusse des Broms bleiben die beiden im Acetylensilber enthaltenen Atome Acetylen nicht zusammen, sondern es ergeben sich nur Derivate, welche sich von Einem Atom Acetylen ableiten.

Fügt man zu in Wasser suspendirtem Acetylensilber Brom, bis solches nicht mehr verschwindet, so sieht man zuerst dicke weifse Nebel und man nimmt den characteristischen Geruch des von Sawitsch und Reboul entdeckten einfach-gebromten Acetylens wahr. Destillirt man das über dem gebildeten Bromsilber befindliche Wasser ab, so findet man im Destillate zwei Producte, ein Oel $C_2HBr_3$, und schöne weifse Krystalle $C_2HBr_3$, HBr.

Das Oel konnte ich nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten, da dasselbe stets erhebliche Mengen der anderen, bromreicheren Verbindung aufgelöst enthält. Ich erhielt bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4071 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0191 $H_2O$ und 0,1212 $CO_2$, entsprechend 0,51 pC. H und 8,18 pC. C,

Nach der Formel $C_2HBr_3$ berechnen sich 9,06 pC. C und 0,38 pC. H.

Dieses Oel besitzt einen nicht unangenehmen Geruch, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether und ist für sich allein nicht unzersetzt destillirbar, wie ja auch das von Liebermann dargestellte Allylentribromid $C_3H_3Br_3$ nicht unzersetzt flüchtig ist.

Die oben erwähnten Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,7199 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0378 $H_2O$ und 0,1782 $CO_2$, entsprechend 0,59 pC. H und 6,75 pC. C.

II. 0,4906 Grm. gaben 0,0309 $H_2O$ und 0,1308 $CO_2$, entsprechend 0,69 pC. H und 7,25 pC. C.

III. 0,5319 Grm. gaben mit Kalk geglüht 1,1344 AgBr und 0,0978 Ag, entsprechend 91,77 pC. Br. Hieraus berechnet sich :

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_2$ | 24 | 6,94 | 6,75 | 7,25 | — |
| $H_2$ | 2 | 0,58 | 0,59 | 0,69 | — |
| $Br_4$ | 320 | 92,48 | — | — | 91,77 |

Diese Krystalle riechen angenehm, lösen sich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht auf, und schmelzen gegen 42°. Ihre Constitution ist jedenfalls durch die Formel $C_2HBr_3 + HBr$ auszudrücken, da dieselben mit reducirenden Agentien behandelt wieder Acetylen geben.

Ich habe noch eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Absicht, aus dem Acetylen ähnliche Körper zu erhalten, wie die interessanten, von Liebermann aus dem Allylen dargestellten Propargylverbindungen, indessen mit negativem Resultate. Es scheint als käme die Eigenschaft, sich mit Alkoholresten zu verbinden, nicht dem Acetylen, sondern dem homologisirenden Kohlenwasserstoffe zu. Von den beiden Wasserstoffatomen des Acetylens ist das eine leicht durch Silber (und dieses wieder durch Jod oder Brom vertretbar), das andere leicht durch Brom, nicht aber wie es scheint durch Alkoholreste zu ersetzen. Diefs geht daraus hervor, dafs es gelingt, eine dem Acetylensilber entsprechende Silberverbindung des gebromten Acetylens darzustellen.

Um diese zu erhalten, läfst man, nach Reboul's Vorschrift, Bibromäthylenbromid tropfenweise in siedende alkoholische Kalilauge fallen und fängt alles Uebergehende in kalt gehaltenem Alkohol auf. Man erhält so eine alkoholische Lösung von $C_2H_2Br_2$, $C_2H_2$ und $C_2HBr$. Diese verdünnt man

ziemlich stark mit Alkohol und Ammoniak und fügt zu derselben tropfenweise ammoniakalische Silberlösung. Man erhält hierbei zuerst einen höchst explosiven bromhaltigen Niederschlag von unbekannter Natur, der wahrscheinlich ein Gemenge, vielleicht eine Verbindung von Acetylensilber und gebromtem Acetylensilber ist. Sobald man wahrnimmt, dafs Krystalle anfangen sich auszuscheiden, filtrirt man ab, und setzt zum Filtrate noch so lange Silberlösung, als noch ein Niederschlag von Krystallen sich bildet. Diese Krystalle sind gebromtes Acetylensilber; dieselben sind zwar auch noch ziemlich explosiv, lassen sich jedoch im Vacuum trocknen und mit einiger Vorsicht analysiren. Die Verbrennungen wurden wie gewöhnlich mit chromsaurem Blei, die Brom- und Silberbestimmungen nach der Carius'schen Methode mit Salpetersäure ausgeführt. Da die Verbindung Brom und Silber in gleichen Aequivalenten erhält, so ergab das gefundene Bromsilber die Mengen beider Bestandtheile. Ich erhielt folgende Zahlen :

I. 0,3381 Grm. gaben 0,0274 $H_2O$ und 0,0841 $CO_2$, entsprechend 0,9 pC. H und 6,80 pC. C.

II. 0,1078 Grm. gaben 0,0093 $H_2O$ und 0,0272 $CO_2$, entsprechend 0,93 pC. H und 6,86 pC. C.

III. 0,1360 Grm. gaben 0,1100 AgBr und 0,001 Ag, entsprechend 47,20 pC. Ag und 34,92 pC. Brom.

IV. 0,0820 Grm. gaben 0,0640 AgBr und 0,0019 Ag, entsprechend 47,20 pC. Ag und 34,88 pC. Brom.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Formel :

$$\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix} + AgBr + 4\,aq.$$

| | berechnet | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_4$ | 48 | 7,02 | 6,80 | 6,86 | — | — |
| $Br_3$ | 240 | 35,09 | — | — | 34,92 | 34,88 |
| $Ag_3$ | 324 | 47,37 | — | — | 47,20 | 47,20 |
| $H_8$ | 8 | 1,17 | 0,90 | 0,93 | — | — |
| $O_4$ | 64 | 9,36 | — | — | — | — |

Das gebromte Acetylensilber stellt zarte weifse, wie metallisches Silber glänzende Krystallnadeln dar, die beim Reiben oder beim Berühren mit concentrirten Säuren heftig explodiren, unter Ausscheidung von ziemlich viel Kohle. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren giebt dasselbe gebromtes Acetylen aus. Bewahrt man dasselbe längere Zeit im Vacuum auf, so wird es noch leichter explosiv, und ich konnte von solcher lange getrockneten Substanz nicht mehr wagen eine Verbrennung zu machen. Zwei Silberbestimmungen, die ich davon machte, ergaben Folgendes :

I. 0,1565 Grm. gaben 0,1369 AgBr und 0,0021 Ag, entsprechend 51,68 pC.

Eine zweite Bestimmung gab 52,53 pC. Ag. — Die Formel $C_4Br_2Ag_2$ erfordert 52,94 pC. Ag.

Es scheint demnach, als verlöre das gebromte Acetylensilber allmälig freiwillig alle 4 Atome Wasser, mit denen es ursprünglich verbunden ist.

Behandelt man das gebromte Acetylensilber mit ätherischer Jodlösung, so bildet sich Jodsilber und man erhält beim Verdunsten des Aethers Krystalle, die im Geruche und dem Ansehen ganz denjenigen gleichen, die man durch Behandlung des Acetylenjodids mit Brom erhält. Dieselben schmelzen auch, wie diese, gegen 100°. Da ich jedoch nur sehr geringe Mengen von gebromtem Acetylensilber zur Verfügung hatte, konnte ich keine Analyse dieses Bromjodids machen; es scheint mir aber unzweifelhaft, dafs dasselbe mit dem oben beschriebenen identisch ist. Seine Entstehung würde diese sein :

$$\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix} + AgBr + 6\,J = \begin{matrix} C_2BrJ \\ C_2BrJ \end{matrix} + JBr + 8\,AgJ.$$

Die hier mitgetheilten Versuche sind im organischen Laboratorium des hiesigen königl. Gewerbeinstituts angestellt,

und sage ich dem Dirigenten desselben, meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. Baeyer, für seinen freundlichen Beistand bei meiner Arbeit hierdurch meinen herzlichsten Dank.

Berlin, im März 1865.

---

## II. Untersuchungen über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens *);

von Dr. *C. Liebermann.*

Das Allylen nimmt den zweiten Platz in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen ein, deren hervorragendste Eigenthümlichkeit in der Fällung von ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung besteht. Diese Eigenschaft erlischt jedoch in den höheren Gliedern und scheint nach Caventou's **) Beobachtungen schon nicht mehr dem dritten Gliede, dem Crotonylen, zuzukommen. Ueber die Zusammensetzung dieser Niederschläge hatte man bisher nur eine theoretische Ansicht aussprechen können; experimentell war von Reboul ein ungefährer Gehalt von 88 bis 89 pC. Silber in der heftig explodirenden Verbindung des Acetylens und nach der negativen Seite hin die Abwesenheit des Stickstoffs, dessen Eintritt in die Verbindung man wegen ihrer heftigen Neigung zur Explosion vermuthet hatte, durch Berthelot festgestellt worden. Zur Erforschung dieser Gruppe von Kohlenwasser-

*) Vorläufige Notizen über diesen Gegenstand siehe diese Annalen CXXXI, 123 und Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, S. 754.

**) Diese Annalen CXXVII, 000.

stoffen, welche durch ihre Armuth an Wasserstoff und die in Folge dessen ungesättigte Verwandtschaftsgröfse des Kohlenstoffs ausgezeichnet sind, trieb die Aussicht auf ein für die Speculation sowohl als für die angewandte Chemie ergiebiges Feld; man begann sie, vornehmlich von Seiten französischer Chemiker, mit dem Studium der Einwirkung, welche die Halogene auf die gasförmigen oder in den höheren Gliedern flüssigen Kohlenwasserstoffe ausüben. Hier feierte die Theorie, zumal Kekulé's Ansicht über den vieratomigen Kohlenstoff, einen neuen Triumph, indem man eine stufenweise Addition von je zwei Atomen der Salzbilder bis zur vollen Sättigung des Kohlenstoffs hinauf wahrnahm. Dennoch war, selbst ohne die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung des Materials und das Arbeiten mit gasförmigen Körpern darbot, dieser Weg zur weiteren Verfolgung ungeeignet, da der durchgehende Character solcher Additionsproducte eine grofse chemische Indifferenz gegen unsere gewöhnlichen Reagentien ist, die häufig nur der Kraft alkoholischer Kalilösung weicht. Hier schien die Aufgabe gestellt, zu einer Anzahl von Substitutionsproducten zu gelangen, um von ihnen aus gewissermafsen in das Innere der Verbindungen vorzudringen und diese wasserstoffarmen Complexe in zusammengesetzte Typen übertragen zu können. Diesen Weg hatte ich mir beim Beginn der vorliegenden Untersuchung vorgezeichnet.

Das zu dieser Arbeit benutzte Allylen wurde aus Propylenbromid ($C_3H_6Br_2$) durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder Natriumalkoholat gewonnen, welche in zwei mit einander verbundenen Kolben befindlich im Wasserbade erwärmt wurden. Ein aufsteigender Kühler verband diese Gefäfse mit den Silberlösung enthaltenden Absorptionsflaschen, wodurch eine Trennung des erhitzten Alkohols von

den gasförmigen Producten erreicht wurde, während letztere, die Silberlösung durchstreichend, den weifsen Silberniederschlag hervorriefen.

## I. *Argentallylen und Substitutions- und Additionsproducte des Allylens.*

Die Geschichte des Allylens ist sehr kurz. Nach seiner Entdeckung durch Sawitsch (1862), den ein frühzeitiger Tod an der Verfolgung derselben verhinderte, erfuhr es nur durch Oppenheim *) eine kurze Bearbeitung, indem dieser durch directe Einwirkung des Gases auf Brom das Di- und Tetrabromid ($C_3H_4.Br_2$ und $C_3H_4Br_4$) darstellte. Borsche und Fittig **) bestätigten diese Verbindungen.

Nach Berend's Vorgang bei seiner Arbeit über das Acetylen wurde die Silberfällung des Allylens, welche durch Jod- und Bromlösung zersetzt wird, zum Ausgangspunkt der Untersuchung genommen, denn diese verdient wegen der Unlöslichkeit und in Folge dessen leichten Abscheidung der Haloïdverbindungen des Silbers vor dem Kupfer- und Quecksilberniederschlage den Vorzug. Die Fällung des Kohlenwasserstoffs ist beim Allylen nicht so vollständig als beim Acetylen; von den drei Metallen wird, aus concentrirten Lösungen, das Silber am Besten gefällt. Eine Vorprobe zeigte auch, dafs dieser Niederschlag ohne zu explodiren getrocknet werden könne und somit geeignet sei, durch seine Analyse Aufschlufs über die Constitution dieser merkwürdigen Metallverbindungen zu geben.

Die Verbindung fiel als weifser, äufserst leichter Niederschlag, der, wenn er nicht sorgfältig vor dem Licht ge-

*) Compt. rend. LVIII, 1047 (diese Annalen CXXXII, 124).

**) Diese Annalen CXXXIII, 125.

schützt wurde, seine Farbe durch ein röthliches Gelb zu Dunkelgrau änderte. Seine Zusammensetzung wurde jedoch, ähnlich wie beim Chlorsilber, dadurch nur wenig alterirt. Im trockenen Zustande war der Niederschlag bei weitem weniger lichtempfindlich, als im feuchten. Wo er die Wandungen der Glasgefäfse erfafste, haftete er mit grofser Hartnäckigkeit und liefs schon dadurch eine krystallinische Structur vermuthen. Unter dem Mikroscop zeigte er kleine, häufig in einander verfilzte Nadeln. Er war sehr schwierig auszuwaschen, und mufste sehr lange über Chlorcalcium getrocknet werden, um ganz vom Wasser befreit zu werden. Die Verbrennung wurde in der gewöhnlichen Weise mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt; zur Silberbestimmung wurde die Verbindung im Porcellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit Salzsäure abgedampft und geschmolzen.

Folgende Werthe wurden gefunden :

I. 0,7528 Grm. Substanz gaben 0,7869 AgCl, entsprechend 73,67 pC. Ag.

II. 0,6096 Grm. Substanz gaben 0,5952 AgCl, entsprechend 73,59 pC. Ag.

III. 0,3100 Grm. Substanz gaben 0,0642 $H_2O$ und 0,2775 $CO_2$, entsprechend 2,30 pC H und 24,12 pC. C.

IV. 0,2756 Grm. Substanz gaben 0,2458 $CO_2$ und 0,0647 $H_2O$, entsprechend 2,54 pC. H und 24,32 pC. C.

Es ergiebt sich nach der Formel $C_3H_3Ag$

| | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | berechnet | I. | II. | III. | IV. |
| C | 24,49 | — | — | 24,12 | 24,32 |
| H | 2,05 | — | — | 2,30 | 2,54 |
| Ag | 73,45 | 73,67 | 73,59 | — | — |

Der Silberniederschlag entsteht also nach der Gleichung :

$$C_3H_3.H + AgO.NO_5 = C_3H_3Ag + HO.NO_5,$$

und es mufs der Silberlösung Ammon im Ueberschufs zugefügt werden, um die entstandene Säure zu binden, da sonst die umgekehrte Reaction eintritt :

$$C_3H_3Ag + HO.NO_5 = AgO.NO_5 + C_3H_4.$$

Die Silberverbindung wird in dieser Art von jeder Mineralsäure zerlegt, und selbst Schwefelammonium bewirkt ein Entweichen des Allylens. Jod- und Bromlösungen scheiden Jod- und Bromsilber aus; auf Brom geworfen oder bei Zusatz von Phosphor- oder Antimonsuperchlorid verbrennt der Niederschlag zischend. Essigsäure und Eisessig sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen entweicht Allylen. Die Verbindung kann mit sehr geringem Verlust an Kohlenwasserstoff bei 60 bis 70° C. getrocknet werden, ist nicht explosiv, verpufft aber ohne vorher zu schmelzen bei einer Temperatur von oft nur 150° C. unter Abscheidung einer schwammigen Kohle. Mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. erhitzt wird keine Reaction herbeigeführt; Benzoylchlorür und Bromacetyl wirken ein, vielleicht nur in Folge der leichten Säurebildung an feuchter Luft, zum wenigsten konnte kein anderes Product aufgefunden werden.

Beim Schütteln des Allylensilbers mit einer Jodlösung tritt unter Entfärbung und Abscheidung von Jodsilber ein sehr unangenehmer Geruch auf, der die Bildung einer flüchtigen Verbindung zu erkennen giebt. Bei Anwendung von ätherischer oder alkoholischer Lösung konnte dieser Körper nicht aufgefunden werden, da er mit dem Lösungsmittel verdunstete; es wurde daher folgende Methode in Anwendung gebracht. In eine mit Kühler und Vorlage verbundene Retorte wurde das feuchte Allylensilber gegeben, und durch den Tubulus eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzugefügt, so lange noch Entfärbung stattfand. Beim Erwärmen ging vor den Wasserdämpfen ein übelriechendes Oel über; das in eine gelbe und spärliche Oeltröpfchen absetzende Emulsion überging, wenn der Inhalt des Kolbens zum Kochen gebracht wurde. War ein gröfserer Ueberschufs von Jod zugesetzt worden, so trat allmälig beim Erhitzen in der Retorte Ent-

färbung ein, während sich im Kühlrohr weifse Krystalle in geringer Menge zeigten. Das Oel, das nur in kleinen Quantitäten erhalten wurde, war bis auf einen kleinen Ueberschufs von Jod, der durch verdünnte Natronlauge zu entfernen war, vollkommen rein und konnte direct zur Analyse verwendet werden. Die Jodbestimmung wurde mit gebranntem Marmor ausgeführt.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

I. 0,6504 Grm. Substanz gaben 0,9176 AgJ, entsprechend 76,26 pC. J.

II. 0,5296 Grm. Substanz gaben 0,7529 AgJ, entsprechend 76,83 pC. J.

III. 0,5110 Grm. Substanz gaben 0,1051 $H_2O$ und 0,4104 $CO_2$, entsprechend 2,28 pC. H und 21,90 pC. C.

IV. 0,3658 Grm. Substanz gaben 0,0770 $H_2O$ und 0,2948 $CO_2$, entsprechend 2,34 pC. H und 21,95 pC. C.

| Die Formel | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3J$ | erfordert | I. | II. | III. | IV. |
| C | 21,69 | — | — | 21,90 | 21,95 |
| H | 1,81 | — | — | 2,28 | 2,34 |
| J | 76,50 | 76,26 | 76,83 | — | — |

Bei der Einwirkung der Jodlösung auf Allylensilber wird also ein Atom Silber gegen Jod ausgetauscht nach der Gleichung :

$$C_3H_3Ag + J.J = C_3H_3J + AgJ.$$

Die Verbindung ist ein Oel von dem specifischen Gewicht 1,7 und dem Siedepunkt 98° C., welche beiden Bestimmungen jedoch, der geringen Menge Substanz wegen, nur annähernde sind. Es ist von stechendem Geruch, ähnlich dem des krystallisirten Acetylenjodids von Berend, greift Augen und Schleimhäute an, löst sich leicht in Aether, fast nicht in Alkohol und wenig in Wasser; doch nimmt letzteres den characteristischen Geruch an, entfärbt nach einiger Zeit kleine Mengen Jod, und setzt in Folge davon sparsam kleine farblose, glänzende Krystalle ab. Eisessig nimmt es leicht auf,

doch fällt es Wasser unverändert aus dieser Lösung. Es ist nicht brennbar. Es löst Jod mit rother Farbe, die nach einiger Zeit durch Addition desselben verschwindet; Brom absorbirt es unter Zischen und heftiger Wärmeentwickelung. Kalilauge verändert es selbst beim Erwärmen nicht, Natrium und Natriumalkoholat bringen keine Wirkung hervor. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Zink oder Zinkamalgam entwickelt sich Allylen.

Es war von Interesse, den Versuch anzustellen, ob der mit Jod substituirte Kohlenwasserstoff ähnlich dem Jodäthyl die Fähigkeit des doppelten Austausches besitze und so das Radical $C_3H_3$ in Verbindungen übertragbar sei. Jedoch müssen die Versuche nach dieser Richtung hin vorläufig als gescheitert angesehen werden. Ammoniak mit dem Oel im zugeschmolzenen Rohr auf 130° C. erhitzt löste zwar dasselbe auf; es gelang aber nicht, kohlenwasserstoffhaltige Basen abzuscheiden. Mit Eisessig und krystallisirtem essigsaurem Silber wurden 9 Grm. des so schwer zu beschaffenden Oeles derselben Operation unterworfen. Beim Oeffnen zeigte das Rohr nur einen geringen Druck, es war im ersten Augenblicke ein ätherartiger Geruch bemerkbar, worauf aber sofort Augen und Nase auf fast unerträgliche Art, und heftiger als es durch Bromessigäther geschieht, angegriffen wurden. Der Inhalt des Rohres wurde mit festem kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt; dann mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliefs beim Verdunsten ein Oel, welches nicht auf Lackmus reagirte, aber nach einiger Zeit sich durch Jodabscheidung bräunte. Die geringe Menge desselben gestattete keine Reinigung, die Analyse aber ergab :

34 pC. C
4 pC. H
49 pC. J
13 pC. als Rest,

ein Resultat, welches ein Gemisch der ursprünglichen Verbindung mit einem Aether anzudeuten scheint, aus dem sich jedoch keine weiteren Schlüsse ziehen lassen.

An einer späteren Stelle dieser Arbeit werde ich Gelegenheit haben, Verbindungen des Allylens zu zeigen, welche, auf die Constitution einen Schlufs gestattend, die geringe Neigung der Verbindung $C_3H_3J$ zu doppeltem Austausch zu erklären scheinen. Hier sei nur erwähnt, dafs der Atomcomplex $C_3H_2Ag$ und $C_3H_2J$ sich in Verbindungen wiederfinden. Es scheint die Stelle, an welcher das Jod im gejodeten Allylen den Wasserstoff vertritt, eine andere zu sein, als die des Jods im Jodäthyl; vielleicht dieselbe, welche vermöge ihrer eigenthümlichen Lage den Wasserstoff des Allylens zum Austausch gegen Silber befähigt.

Das gejodete Allylen hat das Bestreben, sich mit mehr Jod zu einer krystallisirenden Verbindung zu vereinen, aber die Aufnahme desselben geschieht ziemlich langsam. Die gebildeten Krystalle werden vom Oel gelöst, und dieses haftet, wenn der gröfste Theil in Krystalle verwandelt ist, ihnen so hartnäckig an, dafs sie sehr schwer auf diesem Wege rein erhalten werden können. Einen besseren Ausgangspunkt gewährt das Allylensilber. Man wendet dieses in getrocknetem Zustande an, indem man es mit ätherischer Jodlösung schüttelt, so lange dieselbe noch entfärbt wird; dann setzt man noch ungefähr das gleiche Gewicht des verbrauchten Jodes zu und überläfst das Ganze in einer wohlverschlossenen Flasche sich selbst; nach einigen Tagen wird die Lösung heller und man erhält beim Verdunsten einer Probe weifse Krystalle. Nach ungefähr acht Tagen ist die Umwandlung beendet; man nimmt nun schnell das überschüssige Jod durch einmaliges Schütteln mit verdünnter Kalilauge fort, hebt die ätherische Lösung in ein Kölbchen ab, und verjagt durch Erhitzen im Wasserbade den Aether.

Sollten die Krystalle wieder etwas bräunlich geworden sein, so reinigt man sie, indem man mit einigen Tropfen Aether schnell die Oberfläche abspült, da sich Jod etwas leichter in demselben löst als die Krystalle, und erhält durch mehrmaliges Operiren in dieser Weise einen Theil vollkommen rein. Beim langsamen Auskrystallisiren, vor Zutritt des Lichts geschützt, schiefsen oft einen halben Zoll lange, lancettenartige, farblose Nadeln an.

Für ihre Zusammensetzung wurden aus den Verbrennungsanalysen mit chromsaurem Bleioxyd und Kupfer und den Jodbestimmungen mit gebranntem Marmor folgende Werthe erhalten :

I. 0,3945 Grm. Substanz gaben 0,0392 $H_2O$ und 0,1232 $CO_2$, entsprechend 1,10 pC. H und 8,52 pC. C.

II. 0,2726 Grm. Substanz gaben 0,0309 $H_2O$ und 0,0886 $CO_2$, entsprechend 1,21 pC. H und 8,86 pC. C.

III. 0,4385 Grm. Substanz gaben 0,0325 $H_2O$ und 0,1418 $CO_2$, entsprechend 0,82 pC. H und 8,82 pC. C.

IV. 0,2741 Grm. Substanz gaben 0,4519 AgJ, entsprechend 91,28 pC. J.

| Für die Formel $C_3H_3J, J_2$ berechnet | | gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 8,57 | 8,52 | 8,86 | 8,82 | — | 8,45 |
| H | 0,72 | 1,10 | 1,21 | 0,82 | — | 0,95 |
| J | 90,71 | — | — | — | 91,28 | — |

Die Krystalle, welche bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung am Schlufs der Destillation in den Wasserdämpfen sublimirt waren und sich im Kühlrohr angesetzt hatten, ergaben dieselben Zahlen, nämlich :

V. 0,3700 Grm. Substanz gaben 0,0320 $H_2O$ und 0,1146 $CO_2$, entsprechend 0,95 pC. H und 8,45 pC. C.

So entspricht das gejodete Allylen in seinem Verhalten gegen Jod dem, was man über die nicht substituirten Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe weifs. Vergeblich habe ich mich jedoch bemüht, vom gejodeten Allylen ein Tetrabromid oder

Tetrajodid zu erhalten, so dafs in diesem substituirten Körper die Neigung der Muttersubstanz zum wenigsten geschwächt erscheint. Vielleicht ist ein Kohlenwasserstoff mit offenen Verwandtschaftseinheiten um so weniger zur Ausgleichung durch Addition geneigt, je höher substituirt er ist.

Die Krystalle zeigen im Allgemeinen wenig characteristische Reactionen. Sie sind ungemein lichtempfindlich, und müssen, da sonst Bräunung durch Jodabscheidung eintritt, immer vor dem Sonnenlicht geschützt erhalten werden. Sie vertragen das Trocknen über Schwefelsäure nicht, halten sich aber über Chlorcalcium unverändert. Sie schmelzen bei 64° C., zersetzen sich bei ungefähr 78°; die geschmolzene Substanz hinterläfst auf Papier einen Fettfleck. Aether und Chloroform lösen sie sehr leicht, weniger gut Benzin, noch schwerer sind sie in Alkohol löslich. Die glatteste Reaction ist die, welche sie mit gepulvertem Kalihydrat geben. Hier tritt nämlich nach dem Mischen und gelinden Anwärmen eine Erhitzung ein, welche, indem sie sich von selbst steigert, das Oel $C_3H_3J$ liefert. Dasselbe wurde an seiner Eigenschaft, mit Jod in ätherischer Lösung wieder die Krystalle zu geben, erkannt.

Wie das gejodete Allylen zwei Atome Jod durch Addition aufnimmt, so verbindet es sich auch direct unter Zischen und bedeutender Erwärmung mit Brom. Letzteres mufs daher vorsichtig zugesetzt und während dessen das Gefäfs gekühlt werden. Man erhält alsdann ein schweres Oel, welches sich am Lichte bald gelb färbt, aber durch verdünnte Kalilauge leicht gereinigt werden kann. Die Analyse lehrte dasselbe als die Verbindung $C_3H_3J, Br_2$ kennen.

Folgende Zahlen wurden gefunden :

I. 0,4750 Grm. Substanz gaben 0,0465 $H_2O$ und 0,1882 $CO_2$, entsprechend 1,08 pC. H und 10,81 pC. C.

II. 0,3039 Grm. Substanz gaben 0,5735 (AgJ + AgBr). Davon wurden zur Umwandlung in Chlorsilber im Chlorstrom erhitzt 0,4860 Grm.; diese 0,4860 Grm. (AgJ + AgBr) gaben 0,3429 AgCl, es sind also in den 0,5735 Grm. des Gemisches enthalten 0,2171 AgJ und 0,3564 AgBr, entsprechend 38,59 pC. J und 49,92 pC. Br.

| Für die Formel | | gefunden | |
|---|---|---|---|
| $C_3H_2J, Br_2$ | berechnet | I. | II. |
| C | 11,04 | 10,81 | — |
| H | 0,92 | 1,08 | — |
| J | 38,96 | — | 38,59 |
| Br | 49,08 | — | 49,92 |

Die weit stärkere Wirkung des Broms im Vergleich zum Jod zeigt sich bei diesen Additionen auf eine eigenthümliche Art. Während das Jod beim Schütteln seiner Lösung mit Allylensilber den einfach-gejodeten Kohlenwasserstoff erzeugt, wirkt das Brom nicht etwa weiter substituirend ein, wie man erwarten könnte, sondern, nachdem es an die Stelle des Silbers getreten, verbindet es sich sogleich direct mit dem erzeugten Producte des Allylens. Tropft man das Brom auf die Silberverbindung, so verpufft dieselbe mit leuchtender Flamme; die Reaction wird aber dadurch gemäfsigt, dafs man Allylensilber in Wasser suspendirt und diesem das Brom unter Umschütteln zusetzt; man mufs jedoch vorher getrocknetes Allylensilber vermeiden, da dieses selbst unter Wasser mit dem Brom verpufft. Bei der Destillation, die zur Vermeidung des heftigen Stofsens im Oelbade vorzunehmen ist, geht mit den Wasserdämpfen ein weifses Oel über, dem die Zusammensetzung $C_3H_3Br_3$ zukommt. Fängt man das Uebergehende in drei Portionen auf, so giebt die mittlere die erforderten Zahlen; der erste und der letzte Antheil sind nicht ganz rein. Bei der Destillation für sich zersetzt sich diese Verbindung.

Die Elementaranalyse ergab :

I. 0,2996 Grm. Substanz gaben 0,0423 $H_2O$ und 0,1831 $CO_2$, entsprechend 1,56 pC. H und 12,15 pC. C.

II. 0,3405 Grm. Substanz gaben 0,6915 AgBr und 0,0035 Ag, entsprechend 87,16 pC. Br.

| Die Formel $C_3H_3Br, Br_2$ erfordert | | gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 12,91 | 12,15 | — |
| H | 1,08 | 1,56 | — |
| Br | 86,01 | — | 87,16 |

Trotz vielfacher Analysen dieser Substanz habe ich keine genaueren Zahlen finden können. Diefs liegt an der leichten Zersetzbarkeit derselben unter Bromwasserstoffentwickelung; ein Streifen blauen Lackmuspapiers, in ein verschlossenes Fläschchen gebracht, in welchem sich etwas von dem Oele befand, röthete sich nach kurzer Zeit. Bei dem Versuch, die Verbindung zu destilliren, entwickelten sich starke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure, und es blieb ein brauner Rückstand, während ein wasserhelles Oel mit den Säuredämpfen überging. Mit der sehr geringen Menge desselben konnte nur eine Analyse angestellt werden :

I. 0,3981 Grm. Substanz gaben 0,0843 $H_2O$ und 0,2575 $CO_2$, entsprechend 2,33 pC. H und 17,63 pC. C.

II. 0,2554 Grm. Substanz gaben 0,4779 AgBr, entsprechend 79,64 pC. Br.

| Die Formel $C_3H_4, Br_2$ erfordert | | gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 18 | 17,63 | — |
| H | 2 | 2,33 | — |
| Br | 80 | — | 79,64 |

Bei der Entstehung dieser Verbindung durch Destillation des gebromten Allylendibromids wirken wahrscheinlich die beiden addirten Bromatome eines Theils der Verbindung substituirend auf den anderen ein, ähnliches ist ja bei der Bromessigsäure bekannt; der entstandene Bromwasserstoff aber addirt sich sogleich zu dem frei gewordenen Rest ungefähr nach der Gleichung :

$2(C_3H_3Br, Br_2) = C_3H_2Br_2, Br_2 + (HBr + C_3H_3Br = C_3H_4Br_2)$ u. s. w.

Die Mengen des Materials waren zu gering, um den Rückstand zu untersuchen.

Auf diesen Körper wirkt Kalilauge ein. Schüttelt man beide im Reagensgläschen durch einander, so wird bald der Finger durch die Spannung des entstandenen Dampfes abgehoben, während dieser sich bei Zutritt der Luft zu weifsem Nebel condensirt. Es tritt zugleich ein starker Ozongeruch auf, auch wird mit Jodkaliumkleister getränktes Papier blau gefärbt. Dieser Körper ist wahrscheinlich $C_6H_3Br$, durch Entziehung von Bromwasserstoff aus $C_3H_4Br_2$ entstanden. Die analoge Verbindung des Acetylens zeigt ähnliche Eigenschaften.

Die Verbindung $C_3H_3Br, Br_4$, deren leichte Entstehung man nach dem von Oppenheim angeführten Verhalten des nicht substituirten Kohlenwasserstoffs erwarten sollte, konnte nicht dargestellt werden. Erhitzt man die Verbindug $C_3H_3Br_3$ im zugeschmolzenen Rohr mit Brom, so giebt die Analyse nur einige Procente Kohlenstoff weniger, ohne dafs man zu constanten Zahlen gelangt.

II. *Derivate des Allylens: Silberäther und substituirte Aether, welche direct Jod und Brom aufnehmen.*

Auf dem bisher zur Untersuchung des Allylens eingeschlagenen Wege war es nicht geglückt, Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten, welche leicht doppelte Zersetzung gezeigt hätten, oder in Verbindungen eingegangen wären. Diese Eigenschaft mufste sogar bei dem einfach-gejodeten Allylen und bei den Bromverbindungen ziemlich auffallend erscheinen, und hatte zu der Vermuthung geführt, dafs das gejodete und gebromte Allylen, welches aus der Silberverbindung dargestellt war, das Jod und Brom an einer Stelle enthielten, wo keine complicirtere Gruppe eingeführt werden konnte. Wenn es aber möglich ist, Jod oder Brom

an einen anderen Platz zu bringen, der eine solche Einführung gestattet, so müssen Derivate des Allylens erhalten werden, welche den Silberwasserstoff noch enthalten und daher mit Silberlösung eine Silberverbindung geben. Und in der That gelang es auf diesem Wege Aether darzustellen, die diese Eigenschaft besitzen. Zu diesen Verbindungen gelangte ich auf eigenthümliche Weise. Ich hatte bemerkt, dafs Brompropylen, welches viel einfach-gebromtes Brompropylen ($C_3H_5Br$, $Br_2$) enthielt, nachdem durch vielstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung bei aufsteigendem Kühler alles entstandene Allylengas entfernt war, ein alkoholisches Destillat lieferte, welches in ammoniakalischer Silberlösung einen starken weifsen Niederschlag hervorbrachte, der zwar in vielen Eigenschaften dem Allylensilber glich, in manchen aber bedeutende Abweichungen zeigte. Seine Analyse lieferte Zahlen, welche sich weit von denen des Argentallylens entfernen. Die folgende Betrachtung erklärt seine Entstehung, während die gefundenen Zahlen für seine Zusammensetzung eintreten.

Bekanntlich hat Wurtz*) unter den Zersetzungsproducten des Brompropylens durch alkoholische Kalilösung die Verbindung $C_3H_4Br_2$ nachgewiesen, welche von einem gebromten Brompropylen herrührt. Dieser und ähnliche Körper zeigen sich auch, wenn man nach längerer Einwirkung den Alkohol abdestillirt, indem sie aus demselben durch Wasser gefällt werden. Die überstehende Flüssigkeit besitzt aber noch in hohem Grade die Eigenschaft, Silbersolution zu fällen. Die Einwirkung kann nämlich durch gröfsere Mengen des Kaliumalkoholats noch einen Schritt weiter getrieben werden, es läfst sich noch ein zweites Atom Bromwasserstoffsäure entziehen, wodurch man zu der Formel $C_3H_3Br$ gelangt. Dieser Körper endlich verhält sich zum Kaliumalkoholat

*) Diese Annalen CIV, 342.

gerade wie das Jodallyl, d. h. er giebt sein Bromatom an das Kalium ab, während er dafür den Rest $C_2H_5O$ des Alkoholats eintauscht:

$$\underset{\text{Jodallyl}}{C_3H_5J} + \begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O = \begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O + KJ$$

Allyläthyläther.

$$C_3H_3Br + \begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O = \begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O + KBr.$$

Die Annahme dieses Processes erhält ihre vollste Bestätigung durch das, was neuerdings von Reboul *) am gebromten Bromamylen bei gleicher Behandlung beobachtet wurde. Er beschreibt es in folgenden Gleichungen:

$$\underset{\substack{\text{gebromtes}\\\text{Bromamylen.}}}{C_5H_9Br_3} - HBr = C_5H_8Br_2$$

$$C_5H_8Br_2 + \begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O = \begin{matrix}C_5H_8Br\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O + KBr.$$

Auch auf diesen gebromten Aether wirkte die alkoholische Kalilösung Bromwasserstoffsäure entziehend ein, indem ein dem obigen völlig analoges Endproduct $\begin{matrix}C_5H_7\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O$ entstand.

Der Aether $\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big|O$ hat die Eigenschaft des Allylens, Silber durch Substitution in sich aufzunehmen, beibehalten!

Da auch vom Tribromallyl ein Zersetzungsproduct $C_3H_4Br_2$ bekannt ist, so war es wünschenswerth, zu wissen, ob auch aus jenem, dem gebromten Brompropylen isomeren Körper der Aether erhalten werden könne. Zu dem Zweck wurde Jodallyl mit Brom behandelt, das über 200° C. Destillirende aufgefangen, bei niedriger Temperatur zur Krystallisation gebracht, und die Krystalle, welche bei + 16° C. geschmolzen

*) Compt. rend. LVIII, 1058 (diese Annalen CXXXIII, 85). Von dieser Arbeit erhielt ich erst am Schluſs der vorliegenden Kenntniſs. — Meine Notiz in Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie und Pharmacie ist vom December 1864.

waren, abgeprefst. Sie wurden vier Stunden lang der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung unterworfen, wobei sich nur Spuren von Allylen entwickelten. Aus dem darauf abdestillirten Alkohol wurde etwas bromhaltiges Oel durch Wasser gefällt, die Lösung aber mit Silbersolution zusammengebracht, worauf sofortige Fällung erfolgte. Der Niederschlag zeigte eine dem ersten gleiche Zusammensetzung, und beweist, dafs die beiden isomeren Körper, aus welchen der Aether entstand, bezüglich der Endreaction alkoholischer Kalilösung auf sie identisch sind.

Es gewährt einige Vortheile, das Tribromallyl zur Darstellung der merkwürdigen Silberverbindungen zu benutzen, erstens wegen der leichteren Darstellung des Körpers, dann aber vorzüglich, weil kein Allylen gleichzeitig gebildet und daher die Verunreinigung des Niederschlags mit Allylensilber vermieden wird. Auch in ziemlich verdünnter ammoniakalischer Silberlösung wird der Niederschlag noch hervorgebracht. Er fällt als blendend weifse, sehr voluminöse Masse, die sich schwierig auswascht. Um einen etwaigen Rest bromhaltigen Oels zu entfernen wird er, nachdem die Höllensteinlösung entfernt ist, mit Alkohol, schliefslich mit Aether gewaschen, auf Porcellan zum Abtropfen ausgebreitet und dann möglichst schnell unter der Luftpumpe getrocknet. Es gelingt, wenn das Licht sorgfältigst abgehalten wird, ihn dann noch rein weifs zu gewinnen. Eine solche Portion der Analyse unterworfen ergab die Zahlen :

I. 0,2974 Grm. Substanz gaben 0,1068 $H_2O$ und 0,3422 $CO_2$, entsprechend 3,97 pC. H und 31,37 pC. C.

II. 0,3746 Grm. Substanz gaben 0,2797 AgCl, entsprechend 56,19 pC. Ag.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_3H_2Ag \\ C_3H_5 \end{matrix}\right| O$ erfordert :

| | | gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 31,41 | 31,37 | — |
| H | 3,67 | 3,97 | — |
| Ag | 56,54 | — | 56,19 |
| O | 8,38 | — | — |

Wird die Substanz am Lichte oder beim Trocknen etwas bräunlich, so werden die Zahlen für das Silber etwas höher, die für den Kohlenstoff niedriger. Der starke Geruch, welchen diese Verbindung zeigt, deutet auf ein Entweichen von Kohlenwasserstoff hin.

So wurde gefunden :

III. 0,4324 Grm. Substanz gaben 0,1451 $H_2O$ und 0,4907 $CO_2$, entsprechend 3,72 pC. H und 30,94 pC. C.

IV. 0,4896 Grm. Substanz gaben 0,1622 $H_2O$ und 0,5494 $CO_2$, entsprechend 3,67 pC. H und 30,62 pC. C.

V. 0,7399 Grm. Substanz gaben 0,5619 AgCl, entsprechend 57,15 pC. Ag.

VI. 0,5742 Grm. Substanz gaben 0,3095 AgCl und 0,0953 Ag, entsprechend 56,98 pC. Ag.

Zusammenstellung III bis VI :

| | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|
| C | 30,94 | 30,62 | — | — |
| H | 3,72 | 3,67 | — | — |
| Ag | — | — | 57,15 | 56,98 |
| O | — | — | — | — |

Die Silberbestimmungen wurden im Porcellantiegel durch Lösen der Substanz in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure ausgeführt. Die Lösung mufs in der Kälte vorgenommen werden, da selbst bei der Wärme des Wasserbades sehr bald eine heftige Reaction unter Entwickelung von salpetriger Säure eintritt, während eine krystallinische organische Silberverbindung sich abscheidet, die, beim Abdampfen noch beständig, statt des Chlorsilbers metallisches Silber liefert.

Die Silberverbindung ähnelt auf den ersten Blick dem Allylensilber sehr; sie ist weifs, aber flockiger und riecht weit intensiver als dieses. Unter dem Mikroscop bemerkt man keine Krystalle, welche, wie angeführt, am Argentallylen leicht beobachtet wurden. Der Flamme genähert schmilzt sie vor dem Verpuffen. Alsdann hinterbleibt eine pyrophore Masse, welche bei Luftzutritt von einer Feuererscheinung unter Zurücklassung von weifsem Silber durchzogen wird; beim Kochen der Verbindung mit Wasser wird ein Silberspiegel abgeschieden. Von Säuren wird sie ohne Aufbrausen zerlegt; der sehr heftige widerliche Geruch rührt von einem Aether her, den man an der Oberfläche der Flüssigkeit verdunsten sieht. Derselbe kann so auch für sich erhalten werden; er siedet bei circa 72° C. und ist leichter als Wasser. Er fällt Silberlösung, ohne dafs der Niederschlag in Ammoniak löslich wäre, und eben so die Lösung des Kupferchlorür-Ammoniaks, letztere gelb. Bei der Zersetzung der Silberverbindung mit Salpetersäure tritt die oben beschriebene Reaction zugleich ein und verhindert die Darstellung eines reinen Aethers; bei der Zersetzung durch Salzsäure bildet sich ein etwas chlorhaltiges Product *). Der Aether entfärbt Jodlösung, bis er, schwerer als jodkaliumhaltiges Wasser geworden, in demselben untersinkt; zeigt also die Eigenschaft der Addition gerade wie sie seine Wasserstoffverbindung, das Allylen, darbietet.

Dieser Aether, welchem die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, kann nicht mit dem Namen Allylenäther bezeichnet werden,

*) Neuerdings ist es mir durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure gelungen, den Aether rein zu erhalten. Die Analyse, welche bisher aber nur einmal ausgeführt werden konnte, lieferte die der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ entsprechenden Zahlen. Ich hoffe, bald Näheres über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

weil er die Gruppe $C_3H_3$ enthält. Ich schlage daher vor, dem Atomcomplex $C_3H_3$ den Namen Propargyl zu geben, welcher durch prop (von propyl) an die Zahl der Kohlenstoffatome, an die Eigenschaft des einen Wasserstoffatoms, seinen Platz dem Silber einzuräumen durch die Sylbe arg und durch die Endsylbe yl an die ungerade Zahl der Wasserstoffatome erinnern soll. Obigem Aether käme dann der Name Propargyläthyläther zu.

Die Silberverbindung dieses Aethers zeigt gegen Jod und Brom ein dem des Allylensilbers vollkommen analoges Verhalten; wieder tauscht sie zuerst unter Ausscheidung von Jodsilber das Silberatom gegen Jod aus, und indem die Atomigkeit des Kohlenstoffs noch ungesättigt ist, vergröfsert sie ihren Complex durch Aufnahme zweier Atome Jod oder Brom. Um den einfach-gejodeten Propargyläther zu erhalten, verfährt man ganz so, wie es oben bei der Darstellung des gejodeten Allylens aus Allylensilber angegeben worden. Man setzt zu dem Silberäther Jod in Jodkalium, so lange diese Lösung beim Schütteln noch entfärbt wird, und destillirt dann im Oelbade. Das erhaltene wasserhelle, unangenehm riechende Oel krystallisirt bei niedriger Temperatur und kann auf diese Art gereinigt werden. Doch brachte die partielle Krystallisation grofse Verluste der ohnehin geringen Menge Substanz mit sich, so dafs ich nur eine genaue Kohle- u. Wasserstoffbestimmung anzuführen im Stande bin, wogegen die darauffolgende Verbindung, von der viele Analysen vorliegen, vollständig entscheidend für die Zusammensetzung dieser Körper spricht. Folgende Werthe wurden gefunden :

0,2268 Grm. Substanz gaben 0,0728 $H_2O$ und 0,2394 $CO_2$, entsprechend 3,57 pC. H und 28,79 pC. C.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ erfordert:

| | | gefunden |
|---|---|---|
| C | 28,57 | 28,79 |
| H | 3,33 | 3,57 |
| J | 60,48 | — |
| O | 7,62 | — |

Beim Vermischen der Silberverbindung mit viel überschüssiger ätherischer Jodlösung erhält man, ein characteristisches Unterscheidungsmittel vom Allylensilber, keine Krystalle, sondern selbst nach monatelanger Einwirkung ein schweres, ziemlich zähes Oel, das gelblich gefärbt ist und schon bei geringer Erwärmung viel Jod abscheidet. Durch Verdunstenlassen unter der Luftpumpe entfernt man den Aether, befreit durch möglichst wenig verdünnte Kalilauge vom überschüssigen Jod, und trocknet über Chlorcalcium. Die Analysen dieses Körpers gaben folgendes Resultat:

I. 0,4086 Grm. Substanz gaben 0,0631 $H_2O$ und 0,1889 $CO_2$, entsprechend 1,71 pC. H und 12,60 pC. C.

II. 0,3195 Grm. Substanz gaben 0,0522 $H_2O$ und 0,1567 $CO_2$, entsprechend 1,81 pC. H und 13,36 pC. C.

III. 0,2581 Grm. Substanz gaben 0,0428 $H_2O$ und 0,1252 $CO_2$, entsprechend 1,82 pC. H und 13,21 pC. C.

IV. 0,3757 Grm. Substanz gaben 0,5761 AgJ, entsprechend 82,88 pC. J.

V. 0,2600 Grm. Substanz gaben 0,3909 AgJ, entsprechend 81,27 pC. J.

VI. 0,4667 Grm. Substanz gaben 0,7029 AgJ, entsprechend 81,40 pC. J.

Die Formel $\begin{matrix} C_3H_3J, J_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big| O$ erfordert:

| | | gefunden *) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C | 12,93 | 12,60 | 13,36 | 13,21 | — | — | — |
| H | 1,51 | 1,71 | 1,81 | 1,82 | — | — | — |
| J | 82,11 | — | — | — | 82,88 | 81,27 | 81,40 |
| O | 3,45 | — | — | — | — | — | — |

Die Elementaranalyse dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten dar. Erstens kann die Substanz nicht in die gewöhnlich bei der Verbrennung von Flüssigkeiten angewandten

*) Analysen I und IV sind von einer, Analysen II, III, V und VI von einer zweiten Darstellung.

Kügelchen gefüllt werden, da sie in Berührung mit den warmen Wandungen sich schon beim Einfüllen zersetzt; zweitens verbrennt sie in diesen Röhrchen nicht vollständig und läfst einen Spiegel von Kohle zurück. Es wurden daher kleine Kugeln angefertigt, die an beiden Seiten zu feinen Haarröhrchen ausgezogen waren und durch Saugen gefüllt wurden. Sie wurden an beiden Enden zugeschmolzen, gewogen, dann die langen von Flüssigkeit freien Haarröhrchen abgebrochen und mit der Kugel in das Verbrennungsrohr geworfen. Die Flüssigkeit zieht meist sofort in das chromsaure Bleioxyd ein. Die Methode ist, obwohl sie einige Uebung erfordert, bei der Analyse schwer verbrennlicher Substanzen sehr empfehlenswerth; durch schliefslich übergeleiteten Sauerstoff wird auch die letzte Spur Kohle oxydirt.

Gleicherweise wie mit Jod verbindet sich der gejodete Propargyläther auch mit Brom und liefert ein gelbliches Oel, das durch nicht stark verdünnte Natronlauge schon etwas angegriffen wird. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,2880 Grm. Substanz gaben 0,0591 $H_2O$ und 0,1698 $CO_2$, entsprechend 2,26 pC. H und 16,08 pC. C.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_4J,\ Br_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ erfordert:

| | | gefunden |
|---|---|---|
| O | 16,22 | 16,08 |
| H | 1,89 | 2,26. |

Es sind bisher nur wenige Fälle bekannt geworden, in denen man eine directe Addition bei Aetherarten bemerkt hat. Der Perchloräthyläther verliert beim Zusammenkommen mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung vier Atome Chlor:

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_5\\ C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\ C_2Cl_3\end{matrix}\right\}O + 4\,KCl + S_2,$$

welche die neue Verbindung ergänzt, sobald sie mit Chlor oder Brom zusammenkommt, so dafs sich wieder gesättigte Verbindungen bilden, z. B. $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3Br_2\\ C_2Cl_3Br_2\end{matrix}\right\}O$. Eben so zeigt eine

Untersuchung Reboul's *) über den Aether des gebromten Amylens, dafs diese ungesättigte Verbindung noch zwei Atome Brom addirt. Diese sonst so indifferenten Körper folgen in dieser Hinsicht dem Gesetz der Atomigkeit und beweisen trefflich die Allgemeinheit desselben. Zu den obigen Beispielen kommt noch das des Propargyläthyl- und -methyläthers hinzu, welche Jodlösung entfärben; das Endproduct ist jedoch noch nicht festgestellt.

Um den directen Beweis für die Constitution der obigen Aetherarten, in denen das Radical Aethyl angenommen wurde, zu gewinnen, schien es nothwendig, den Versuch anzustellen, ein anderes Alkoholradical an seine Stelle einzuführen. Da das Aethylradical aus der alkoholischen Kalilösung stammte, so mufste man durch Anwendung methylalkoholischer Kalilösung den Methyläther erhalten können. Das ursprüngliche Verfahren zur Darstellung des Propargyläthers wurde daher mit dieser einzigen Abänderung wiederholt. Der Erfolg entsprach den Erwartungen. Statt des weifsen wurde diesmal in der Silberlösung ein schön citronengelber gallertartiger Niederschlag erhalten. Sein Verhalten gegen Säuren, gegen Jod, Brom u. s. w. glich dem der früher dargestellten Verbindung.

Seine Zusammensetzung zeigten folgende Bestimmungen:

I. 0,2818 Grm. Substanz gaben 0,0796 $H_2O$ und 0,2816 $CO_2$, entsprechend 3,12 pC. H und 27,25 pC. C.

II. 0,3295 Grm. Substanz gaben 0,0903 $H_2O$ und 0,3205 $CO_2$, entsprechend 3,03 pC. H und 26,52 pC. C.

III. 0,4392 Grm. Substanz gaben 0,3513 AgCl, entsprechend 60,20 pC. Ag.

IV. 0,3733 Grm. Substanz gaben 0,2990 AgCl, entsprechend 60,27 pC. Ag.

*) Compt. rend. LVIII, 1058 (diese Annalen CXXXIII, 85).

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ erfordert :

| | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 27,12 | 27,25 | 26,52 | — | — |
| H | 2,83 | 3,12 | 3,03 | — | — |
| Ag | 61,01 | — | — | 60,20 | 60,27 |
| O | 9,04 | — | — | — | — |

Fünf weitere Silberbestimmungen lieferten dasselbe, etwas zu niedrige Resultat. Die Verbindung war also noch nicht vollkommen rein; jedoch mufste, wegen Mangels an Material, von einer neuen Darstellung abgesehen werden. Die Schuld lag vielleicht an einer Verunreinigung des Methylalkohols, der später aus dem Oxalsäureäther dargestellt werden soll. Uebrigens kann hiernach an der angegebenen Constitution des Körpers kaum gezweifelt werden; noch mehr wird sie aber durch die Analyse eines Derivates bestätigt. Behandelt man nämlich diese Silberverbindung, wie die früheren, mit Jod in Jodkalium, so erhält man bei der Destillation ein Oel, welches bei erniedrigter Temperatur in schönen Nadeln erstarrt. Dieselben sind bis gegen + 12° C. fest. Die Analysen lieferten erst dann genaue Resultate, als man zu fractionirter Krystallisation schritt und das am Leichtesten Schmelzbare entfernte. Der Rest der Analyse unterworfen, ergab die Zahlen :

I. 0,2536 Grm. Substanz gaben 0,0660 $H_2O$ und 0,2313 $CO_2$, entsprechend 2,87 pC. H und 24,88 pC. C.

II. 0,4372 Grm. Substanz gaben 0,1118 $H_2O$ und 0,3942 $CO_2$, entsprechend 2,83 pC. H und 24,59 pC. C.

III. 0,2172 Grm. Substanz gaben 0,2579 AgJ, entsprechend 64,18 pC. J.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ erfordert :

| | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C | 24,49 | 24,88 | 24,59 | — |
| H | 2,55 | 2,87 | 2,83 | — |
| J | 64,79 | — | — | 64,15 |
| O | 8,16 | — | — | — |

Sehr wahrscheinlich sind die übrigen, den obigen des Aethyläthers analogen Derivate leicht darstellbar; ihre Untersuchung mufste vorläufig aus Mangel an Zeit unterbleiben.

Bei Wiederaufnahme der Untersuchung wird auch die Frage zu entscheiden sein, ob die Niederschläge, welche die Propargyläther mit Kupferchlorür-Ammoniak geben, als kupferhaltige Aether zu betrachten seien.

Auch vom Acetylen, hoffte ich, würden diese Verbindungen dargestellt werden können. Die Untersuchungen, welche Herr Dr. Berend in Folge dessen aufnahm, haben aber bisher nur zu andern, höchst merkwürdigen Resultaten geführt.

Die Propargyläther und der gleichzeitig von Reboul entdeckte Aether $\left.\begin{matrix}C_5H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ haben eine Reihe wasserstoffärmerer organischer Verbindungen kennen gelehrt, in welchen, vermöge der bisher angenommenen Basicität des Kohlenstoffs, ein fünfatomiges Radical befindlich ist. Dasselbe ist bisher nur ein Wasserstoffatom vertretend gefunden worden; man mufs jedoch erwarten, es auch an die Stelle von dreien oder fünf Atomen treten zu sehen. Vielleicht sind bei dieser zu erwartenden gröfseren Reihe von Basicitätsveränderungen gerade diese Körper geeignet, eine Frage der neueren organischen Chemie, was nämlich den Wechsel der Atomigkeit eines Complexes bedinge, lösen zu helfen.

---

Nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Liebermann verhält sich das Allylen wie ein Homologes des Acetylens. Die Constitution des Acetylens ist noch nicht ganz aufgeklärt,

da verschiedene Forscher gefunden haben, dafs dasselbe sich gegen Brom nicht immer ganz gleich verhält und bald 2 bald 4 At. Brom aufnimmt, so dafs man die beiden Kohlenstoffatome bald in engerer, bald in lockerer Verbindung oder vielleicht auch ringförmig geschlossen annehmen mufs. Welche Ansicht man hierüber auch haben mag, so kann man doch das Homologe des Acetylens immer in die Gruppe $CH_3$, das Methyl, und in die Acetylengruppe $C_2H$ spalten. Diese letztere Gruppe enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Silber, Brom oder Jod vertretbar ist, und welches noch alle Eigenschaften des Acetylenwasserstoffs besitzen mufs. Da nun Berend gezeigt hat, dafs das Acetylen gar nicht oder vielleicht nur sehr schwierig Austausch gegen complicirtere Gruppen wie HO oder $NH_2$ zeigt, so kann es auch nicht Wunder nehmen, dafs das vom Allylensilber abgeleitete Jodid keinen Aether liefert. Andererseits mufs man annehmen, dafs sich von dem Tribromallyl ein Bromür $C_3H_3Br$ ableitet, in welchem das Brom im Methyl befindlich ist und demnach leicht den Austausch gegen HO zeigt, während der unangetastet gebliebene Acetylenwasserstoff noch im Stande ist, gegen Silber ausgetauscht zu werden. Wenn es dennoch gelänge, die Gruppe HO auch an die Stelle des Silberwasserstoffs zu bringen, so würde man zwei isomere Aether erhalten von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, die in derselben Beziehung zu einander ständen, wie die Kresylsäure zum Benzylalkohol.

*Baeyer.*

# III. Ueber Bromangelicasäure;

von Dr. *Benno Jaffé.*

Nach Kekulé's Untersuchungen über die organischen Säuren ist die Eigenschaft, 2 Atome Wasserstoff oder 2 At. eines Halogens aufzunehmen, eine characteristische Eigenschaft der meisten wasserstoffärmeren Säuren.

Für die Reihe der Acrylsäure ist jedoch in dieser Beziehung sehr wenig geschehen, und man weifs nur, dafs die Bromcrotonsäure von Cahours und Kekulé sich zu Brom, und die Acrylsäure sich zu Wasserstoff *) hinzuaddirt.

Es schien mir daher interessant, ein Glied dieser Reihe einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, und zwar wählte ich die Angelicasäure wegen des verhältnifsmäfsig am Leichtesten zugänglichen Materials. Dieselbe wurde nach der Gerhardt'schen Methode aus römischem Camillenöl (aus Anthemis nobilis) dargestellt.

In der von Gerhardt gegebenen Vorschrift zur Bereitung der Angelicasäure habe ich vergebens eine Angabe darüber gesucht, in welchem Verhältnifs man Kali und Camillenöl auf einander wirken lassen soll. Ich habe nun gefunden, dafs das Verhältnifs, in dem man die beiden Körper anwendet, von wesentlichem Einflufs auf die Ausbeute ist. Nimmt man nämlich zu wenig Kali, so bleibt ein Theil des Oels unzersetzt; nimmt man zu viel Kali, so wird ein Theil der Angelicasäure weiter in Essigsäure und Propionsäure zerlegt; in beiden Fällen wird also die Ausbeute vermindert. Die beste Ausbeute erhielt ich, wenn ich auf 30 Theile Camillenöl 25 Theile möglichst fein gepulvertes Kali anwandte. Das Oel wurde mit dem Kali in einer Porcellan-

*) Linnemann, diese Annalen CXXV, 397.

schale innig verrieben, bis die ganze Masse gallertartig erstarrte. Die Masse wurde nun ganz vorsichtig erwärmt, bis das Eintreten der Reaction durch Aufsteigen weifser Dämpfe wahrgenommen wurde, wozu die Anwendung einer mäfsigen Hitze während 1 bis 2 Minuten nöthig war. Nachdem das Feuer entfernt war, wurde die Masse mit einem Glasstab tüchtig umgerührt, bis sie vollkommen trocken war, wozu bei Anwendung von 30 Grm. Oel etwa 5 Minuten erforderlich waren. Waren die Substanzen nicht in dem richtigen Verhältnisse genommen, oder die Hitze zu lange oder zu kurze Zeit zur Einleitung der Reaction angewandt, so wurde die Masse bei längerem Umrühren nicht krümlich und trocken, sondern blieb als zusammenhängende klebrige Masse zurück. Die Ausbeute war alsdann geringer.

Die so erhaltene Masse wurde nun in Wasser gelöst, wobei sich der im Camillenöl enthaltene Kohlenwasserstoff über der wässerigen Lösung des angelicasauren Kali's abschied. Er wurde mittelst einer Pipette abgehoben und die letzten Spuren des Oels durch Schütteln mit wenig Aether und Abheben des Aethers entfernt. Die Lösung des angelicasauren Kali's wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die geschmolzene Angelicasäure als braunes Oel, das leichter ist als Wasser, abscheidet. Sie wurde mit einer Pipette abgehoben und an einen kühlen Ort gestellt. Nach kurzer Zeit erstarrt alsdann der gröfste Theil der Säure zu schönen, gut ausgebildeten Krystallen, die man durch Abpressen von der Mutterlauge und Waschen mit Aether vollkommen weifs und rein erhalten kann. Aus der Mutterlauge, d. h. der unreinen Angelicasäure, krystallisirt die darin enthaltene reine Säure sehr langsam vollständig aus, so dafs nach Verlauf mehrerer Wochen noch immer die Bildung von Krystallen bemerkbar ist.

Schliefslich bleibt eine syrupdicke braune Masse zurück, die möglicherweise die flüssige Modification der Angelicasäure enthält; beim Durchleiten von salpetriger Säure erhält man wenigstens immer noch Krystalle von Angelicasäure.

Die Ausbeute giebt Gerhardt auf 20 pC. des angewandten Oels an. Ich habe nach dem obigen Verfahren circa 50 pC. unreine und daraus 30 pC. reine Angelicasäure erhalten. Die reine Angelicasaure krystallisirt in wasserhellen Säulen, die bei 45° zu einem klaren Oel schmelzen, das leichter ist als Wasser. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie riecht eigenthümlich gewürzartig, schmeckt stark sauer und macht einen weifsen Fleck auf der Zunge.

*Einwirkung von Brom auf Angelicasäure.*

Ueber die Einwirkung von Brom auf Angelicasäure habe ich in der chemischen Literatur nur zwei Notizen finden können. Die eine von Kekulé*), dafs Angelicasäure sich nicht mit $H_2$ und $Br_2$ direct verbinden könne, wie es Acryl- und Crotonsäure thäten; die andere von Cahours**), der zwar die Einwirkung von Brom bemerkte, aber das entstandene Product keiner weiteren Untersuchung unterwarf.

Bringt man zu unter Wasser befindlicher Angelicasäure tropfenweise Brom, so entfärbt sich diefs sofort, indem sich die Masse stark erhitzt. Es ist daher gut, das Gefäfs abzukühlen, bevor man mit dem Zusatz von Brom fortfährt. Es wird nun unter fortwährender Abkühlung so lange Brom zugetropft, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, wozu ungefähr 2 Theile Brom auf 1 Theil Angelicasäure erforderlich sind. Die Bromangelicasäure hat sich dabei als zähe, durch

*) Lehrbuch II, 275.

**) Diese Annalen II. Supplementbd., 80.

das überschüssige Brom braun gefärbte Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäfses abgesetzt und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. — Die Methode der Reinigung beruht darauf, dafs das bromangelicasaure Kali in concentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich ist. Da jedoch beim Versetzen mit Kali sich die Masse leicht erhitzt, wodurch eine Zersetzung der Bromangelicasäure eintreten würde, so darf man nie mehr als 5, höchstens 10 Grm. Bromangelicasäure auf einmal dem Reinigungsprocesse unterwerfen. Zweckmäfsig bereitet man sich eine verdünnte und eine vollkommen concentrirte Kalilösung. Man setzt nun zuerst die verdünnte Kalilösung tropfenweise unter fortwährender Abkühlung hinzu, bis sich die Bromangelicasäure zu einer klaren Flüssigkeit in der Kalilauge gelöst hat. Versetzt man die Lauge jetzt mit der concentrirten Kalilösung, so scheidet sich das bromangelicasaure Kali in sehr schönen glänzenden Krystallblättchen ab. Es wird nun filtrirt und von der anhängenden Kalilösung zwischen Fliefspapier abgepreſst. Man erhält dadurch das bromangelicasaure Kali gleich ziemlich rein, da dasselbe nur durch etwas anhängendes kohlensaures Kali und Bromkalium verunreinigt ist. Diese Reaction ist ziemlich scharf und empfindlich, so dafs sie im Laufe der Arbeit häufig dazu diente, Angelicasäure oder Bromangelicasäure nachzuweisen.

Durch diese eigenthümliche Reaction war es auch statthaft, die unreine Angelicasäure direct, wie ich sie bei der Darstellung erhielt, zur weiteren Verarbeitung zu benutzen, da sie durch diese Fällung von allen störenden Verunreinigungen getrennt wurde.

Um hieraus die reine Bromangelicasäure darzustellen, wird das Kalisalz in Wasser gelöst und tropfenweise Salzsäure hinzugesetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man filtrirt jetzt ab, um etwaige vom Pressen anhaftende Unreinig-

keiten zu entfernen, und versetzt das Filtrat mit mehr Salzsäure, wobei sich die Bromangelicasäure theils krystallinisch, theils als Flüssigkeit die bald krystallinisch erstarrt, abscheidet. Sie wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Diese so erhaltene Bromangelicasäure bildet eine krystallinische weifse Masse. War sie beim Fällen durch Salzsäure geschmolzen, was oft trotz der gröfsten Vorsicht nicht zu vermeiden ist, so ist sie gelblich gefärbt. Sie schmilzt bei 76° C. unter theilweiser Zersetzung. Sie ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Will man sie aus Aether umkrystallisiren, so bleibt sie nach dem Verdunsten des Aethers noch längere Zeit flüssig und erstarrt oft erst nach einigen Stunden zu einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse. Sie ist geruchlos und schmeckt sauer zusammenziehend. Sie färbt blaues Lackmuspapier sogleich roth und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Sie ist einbasisch und liefert mit den Alkalien und alkalischen Erden farblose, leicht lösliche Salze. Die meisten Salze mit den Schwermetallen sind amorphe, leicht zersetzbare Niederschläge.

Nach den Analysen kommt ihr die Formel $C_5H_8Br_2O_2$ zu.

I. Es gaben 0,411 Grm. Bromangelicasäure 0,849 Kohlensäure und 0,121 Wasser; dieſs entspricht 0,09518 Grm. Kohlenstoff = 23,11 pC. und 0,0134 Grm. Wasserstoff = 3,26 pC.

II. 0,3195 Grm. gaben 0,2714 $CO_2$ und 0,091 $H_2O$; dieſs entspricht 0,0740 Grm. C = 23,19 pC. und 0,0101 Grm. H = 3,16 pC.

III. 0,4716 Grm. gaben 0,3908 $CO_2$ und 0,1349 $H_2O$; dieſs entspricht 0,1066 Grm. C = 22,85 pC. und 0,01499 Grm. H = 3,17 pC.

I. 0,2935 Grm. Bromangelicasäure gaben 0,4265 Bromsilber; dieſs entspricht 0,1814 Grm. Brom = 61,84 pC.

II. 0,3655 Grm. gaben 0,5382 Bromsilber, entsprechend 0,2269 Grm. Brom = 62,08 pC.

III. 0,239 Grm. gaben 0,3468 Bromsilber, entsprechend 0,1473 Grm. Brom = 61,63 pC.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C | 23,08 | 23,11 | 23,19 | 22,85 |
| H | 3,08 | 3,26 | 3,16 | 3,17 |
| Br | 61,54 | 61,84 | 62,08 | 61,63 |
| O | 12,30 | 11,79 | 11,57 | 12,35 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Bromangelicasäure ist eine ziemlich beständige Verbindung; sie zersetzt sich nicht beim Kochen mit $H_2O$ oder mit Säuren. Viel leichter zersetzbar, als sie selbst, sind ihre Salze. Viele derselben zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, alle beim Kochen mit Wasser. Bromangelicasaures Kali ist ein weifses krystallinisches Salz, das aus dem rohen bromangelicasauren Kali durch Auflösen desselben in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt wird. Es fällt dabei in schönen glänzenden Krystallblättchen, die sich ziemlich fest an die Glaswände ansetzen. Sie werden abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind geruchlos, von süfsem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Das bromangelicasaure Kali zersetzt sich sehr leicht in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Kochen. Nach obiger Methode dargestellt sind die Krystalle wasserfrei und haben die Formel $C_5H_7KBr_2O_3$.

I. Zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung wurden angewandt 0,3215 Grm. Sie gaben 0,2366 $CO_2$ und 0,0709 $H_2O$, entsprechend 0,6454 Grm. C = 20,08 pC. und 0,0079 H = 2,45 pC.

II. Zur Brombestimmung wurden angewandt 0,3146 Grm. Sie gaben 0,397 Bromsilber, entsprechend 0,1689 Grm. Br = 53,69 pC.

III. Zur Kalibestimmung wurden angewandt 0,2700 Grm. Sie gaben 0,081 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,03641 Grm. Kalium = 13,48 pC.

IV. Zu einer zweiten Kalibestimmung wurden angewandt 0,3105 Grm. Sie gaben 0,094 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,04226 Grm. Kalium = 13,61 pC.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| C | 20,12 | 20,08 | — |
| H | 2,86 | 2,45 | — |
| Br | 53,66 | 53,69 | — |
| K | 13,14 | 13,48 | 13,61 |
| O | 10,74 | 10,30 | — |
| | 100,00 | 100,00. | |

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen der Bromangelicasäure sowohl, wie des Kalisalzes wurden auf die gewöhnliche Art mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt. Die Brombestimmungen I und II der Bromangelicasäure wurden durch Glühen mit Kalk bewerkstelligt. Die Brombestimmung III der Bromangelicasäure, so wie des bromangelicasauren Kali's wurde nach der von Kekulé*) angegebenen Methode mittelst Natriumamalgam ausgeführt.

*Bromangelicasaurer Baryt.* — Bromangelicasäure löst sich leicht in Barytwasser. Fällt man daraus durch $CO_2$ den überschüssigen Baryt und filtrirt, so erhält man aus der durchgelaufenen Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure eine Krystallmasse, die sich aber im Wasser nicht mehr klar löst, da sie zum Theil in Brombaryum und kohlensauren Baryt zerfallen ist. Eine Analyse der Substanz war daher selbstverständlich nicht möglich.

*Bromangelicasaures Silber.* — Salpetersaures Silber giebt mit bromangelicasaurem Kali einen amorphen weifsen Niederschlag, der sich bald zersetzt und Bromsilber ausscheidet. Beim Kochen geschieht diefs plötzlich unter heftiger Kohlensäureentwickelung. Aehnlich verhält sich das

*) Diese Annalen II. Supplementbd., 340.

*Bromangelicasaure Blei*, das ebenfalls als weifser amorpher Niederschlag erhalten wird, der bei der Analyse keine Zahlen gab.

*Bromangelicasaures Kupfer.* — Kupferoxydsalze werden durch bromangelicasaures Kali hellblau gefällt.

*Bromangelicasaures Eisenoxyd* ist ein gelbbrauner amorpher Niederschlag.

*Bromangelicasäure-Aethyläther* erhält man durch Erhitzung einer Auflösung von bromangelicasaurem Kali in absolutem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Destilliren geht mit den Alkoholdämpfen der Bromangelicasäureäther über, der mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, dann mit Wasser gewaschen wird, bis diefs nicht mehr alkalisch reagirt. Das Wasser wird so viel als möglich abgehoben und der Aether mit Chlorcalcium getrocknet.

So dargestellt bildet er eine klare gelbliche Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch, stark zu Thränen reizend. Sein Siedepunkt hat nicht genau festgestellt werden können, da er sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Er scheint jedoch nahe bei 185° C. zu liegen. Dem Aether scheint stets noch eine Spur Alkohol oder Aether anzuhaften, weshalb trotz vieler Analysen der Kohlenstoffgehalt immer etwas zu hoch gefunden wurde.

Nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_5H_7Br_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$ berechnet sich die Zusammensetzung wie folgt:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 29,17 | 29,77 |
| H | 4,17 | 4,26 |
| Br | 55,55 | 56,01 |
| O | 11,11 | 9,96 |
| | 100,00 | 100,00. |

I. Kohlen- und Wasserstoffbestimmung : 0,3106 Grm. gaben 0,3391 $CO_2$ und 0,1191 $H_2O$, entsprechend 0,0925 Grm. C = 29,77 pC. und 0,0132 Grm. H = 4,26 pC.

II. Brombestimmung : 0,266 Grm. gaben 0,3513 AgBr, entsprechend 0,149 Grm. Br = 56,01 pC.

Ein höheres Bromproduct aus der Angelicasäure darzustellen ist mir nicht gelungen, obgleich ich dieselbe mit Brom im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt habe. Es bildete sich dabei stets nur Bromangelicasäure.

Die Angelicasäure zeigt also in Betreff der Additionsfähigkeit zu 2 Br das analoge Verhalten, wie die Fumar- und Maleïnsäure, die Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure. Anders verhält es sich in Betreff der Addition von 2 H, die bei den oben angeführten Säuren mit Leichtigkeit eintritt, bei der Angelicareihe aber nur äufserst schwierig zu bewerkstelligen ist. Für die Acrylsäure giebt Linnemann *) an, dafs sie beim Behandeln mit Natriumamalgam leicht in Propionsäure übergeht. Für die Angelicasäure ist mir diese Ueberführung durch Natriumamalgam in Baldriansäure nicht gelungen. Die Bromangelicasäure zerfällt vielmehr mit Natriumamalgam direct in Bromnatrium und Angelicasäure. Ein ganz analoges Verhalten hat Burg **) bei der Bromelaïdinsäure beobachtet.

Ich habe ferner versucht, die Angelicasäure durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit Jodwasserstoff in Baldriansäure überzuführen. Nach 18stündigem Erhitzen auf 110° C. schienen sich Spuren Baldriansäure gebildet zu haben; aber der gröfste Theil der Angelicasäure war unverändert geblieben. Da es mir nicht gelingen wollte, durch fractionirte Destillation die Baldriansäure von der

*) Diese Annalen CXXV, 397.

**) Berichte der Berliner Academie, 1864, 590.

Angelicasäure zu trennen, so habe ich mich damit begnügen müssen, durch den deutlichen Geruch nach Baldriansäure die Anwesenheit dieser Säure wahrscheinlich zu machen. — Ganz in ähnlicher Weise verlief ein Versuch, die Angelicasäure durch Einwirkung von Jodphosphor in Baldriansäure überzuführen. Auch hierbei hatten sich Spuren von Baldriansäure gebildet. Es geht daraus jedenfalls hervor, dafs die Neigung der Angelicasäurereihe, sich mit $H_2$ zu verbinden, eine sehr geringe ist und dafs die 2 Br in der Bromangelicasäure keines Falles dieselbe Stelle einnehmen, wie in der Bibrombaldriansäure.

*Zersetzungsproducte der bromangelicasauren Salze.*

Schon oben habe ich angeführt, das sich die Salze der Bromangelicasäure aufserordentlich leicht zersetzen. Zur Darstellung der hierbei entstehenden Zersetzungsproducte schien mir das Kalisalz am Geeignetsten, das überhaupt von allen bromangelicasauren Salzen die schönsten und auffallendsten Eigenschaften zeigt. Dasselbe wurde in einer kleinen Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage versehen war, mit wenig Wasser übergossen. In dem Tubulus der Retorte wurde ein Gasleitungsrohr befestigt, das in eine Barytlösung geleitet wurde. Erwärmt man nun die Retorte schwach, so tritt heftige Reaction ein, und unter Kohlensäureentwickelung, die sich durch einen starken Niederschlag im Barytwasser zu erkennen giebt, geht mit den Wasserdämpfen ein eigenthümliches, die Augen stark zu Thränen reizendes Oel über. Das noch in der Retorte befindliche Oel wird dann unter Anwendung gelinder Wärme überdestillirt, und mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zu wiederholten Malen gewaschen, um Spuren mit übergerissener Angelicasäure und Bromangelicasäure zu entfernen. Das Oel wird alsdann mit Wasser behandelt, bis das kohlensaure Kali vollkommen ent-

fernt ist, das Wasser sodann so weit als möglich abgehoben und die letzten Spuren Wasser durch Trocknen mit Chlorcalcium entfernt.

Man erhält so ein vollkommen klares, wasserhelles Oel von intensivem stechendem Geruch, das schwerer als Wasser ist und bei ungefähr 97° unter theilweiser Zersetzung siedet. Das destillirte Oel gab bei der Analyse keine richtigen Zahlen mehr. Die Analysen des nicht destillirten Oels ergaben die Formel : $C_4H_7Br$.

*a*) Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen :

I. 0,219 Grm. Oel gaben 0,287 Kohlensäure und 0,1085 Wasser, entsprechend 0,0783 Grm. C = 35,75 pC. und 0,01206 Grm. H = 5,50 pC.

II. 0,2155 Grm. Oel gaben 0,2809 $CO_2$ und 0,109 $H_2O$, entsprechend 0,0766 Grm. C = 35,54 pC. und 0,0121 Grm. H = 5,61 pC.

*b*) Brombestimmung :

I. 0,191 Grm. Oel gaben 0,268 Bromsilber, entsprechend 0,1140 Grm. Brom = 59,68 pC.

Nach der Formel $C_4H_7Br$ berechnet sich :

| | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 35,56 | 35,75 | 35,54 |
| H | 5,18 | 5,50 | 5,61 |
| Br | 59,26 | — | 59,68 |
| | 100,00 | | 100,83 |

Die bei der Entstehung dieses Oels vor sich gehende Reaction läfst sich also durch folgende Formel verdeutlichen :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_7Br_2O\\K\end{matrix}\right\}O = CO_2 + KBr + C_4H_7Br.$$

Behandelt man die Bromangelicasäure oder das bromangelicasaure Kali oder den gebromten Kohlenwasserstoff $C_4H_7Br$ mit überschüssigem Kali, so entsteht ein Gas, das mit hellleuchtender Flamme brennt, von Wasser und Brom reichlich absorbirt wird, von letzterem unter deutlicher Wärmeentwickelung. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es

keinen Niederschlag. Der Geruch ist dem des Allylens sehr ähnlich. Obgleich ich mehr als ein halbes Pfund römisches Camillenöl zu diesem Versuche verwandte, konnte ich von der Bromverbindung, die beim Behandeln des Broms, durch das das Gas geleitet worden war, mit Kali als weifse, krystallinische Verbindung zurückblieb, nicht so viel erhalten, dafs ich eine Analyse davon hätte ausführen können. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Gas Crotonylen, dessen Entstehung leicht zu erklären wäre :

$$C_4H_7Br - HBr = C_4H_6.$$

Bei der Entstehung des Crotonylens aus Bromangelicasäure oder bromangelicasaurem Kali müfste man zwei nach einander vor sich gehende Reactionen annehmen.

1. $C_5H_7Br_2O_K\}O = KBr + CO_2 + C_4H_7Br.$

2. $C_4H_7Br + \frac{K}{H}\}O = H_2O + KBr + C_4H_6.$

Schmidt und Erlenmeyer haben bei der Zimmtsäure ganz ähnliches beobachtet, und durch Zersetzung der Bromzimmtsäure ein schwer zu reinigendes Oel $C_8H_7Br$ erhalten.

Auch bei meinem $C_4H_7Br$ konnte ich durchaus keine stimmenden Zahlen erhalten, da etwas Angelicasäure und Bromangelicasäure demselben anhing, und wenn ich diese durch Waschen mit Kali zu entfernen suchte, eine partielle Zersetzung des Oeles eintrat. Erst durch Anwendung von kohlensaurem Kali gelangte ich zum Ziele.

Besonderes Interesse verdient noch die Zersetzung des bromangelicasauren Kali's im Vergleich zu dem Verhalten der durch Addition von Brom zu den zweibasischen Säuren entstehenden Producte. Wenn sich eine solche bromhaltige Säure in derselben Weise wie die Bromangelicasäure verhalten soll, so mufs anstatt eines gebromten Kohlenwasserstoffs eine gebromte einbasische Säure neben Kohlensäure entstehen. Und diefs ist wirklich bei der Citrabibrombrenz-

weinsäure der Fall. Dieselbe zerfällt nach Cahours und Kekulé beim Kochen mit Alkalien nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Citrabibrombrenzweinsäure}}{C_5H_6Br_2O_4} = \underset{\text{Bromcrotonsäure.}}{C_4H_5BrO_2} + HBr + CO_2$$

Die Bromcrotonsäure entspricht also in dieser Gleichung durchaus dem $C_4H_7Br$ bei der Zersetzung der Bromangelicasäure, und man kann demnach nicht anstehen, die Angelicasäure und die Citraconsäure in eine Reihe zu stellen. Auch in ihrem Verhalten gegen Brom sind die Bromcrotonsäure und das $C_4H_7Br$ durchaus entsprechend. Beide addiren sich zu diesem hinzu und verlieren beim Erhitzen mit Kali BrH. Es ist dieser Umstand auch wichtig für die Erklärung der Isomerie zwischen der Citracon- und der Itaconsäure, da die letztere diese eigenthümliche Zersetzung nicht zeigt, also zu der Angelicasäure in keinem näheren Verhältnisse steht.

Ob die Bromcrotonsäure der gewöhnlichen Crotonsäure entspricht, scheint mir nach dem Verhalten der homologen Angelicasäure zum mindesten zweifelhaft. Da sie aber zu dem $C_4H_7Br$ in naher Beziehung zu stehen scheint, konnte man hoffen, durch das Studium desselben auch über jene Aufschlufs zu gewinnen, und ich habe mich bemüht, trotz der geringen Ausbeute von diesem Körper, diese Frage so weit wie möglich zu beantworten.

Essigsaures Silber mit dem Oel in Berührung gebracht, überzieht sich sofort mit einer Schicht Bromsilber. Es entstand also hierbei wahrscheinlich ein Essigsäure-Crotyläther. Da mir jedoch von dem Oel eine zu geringe Menge zu Gebote stand, so war es mir nicht möglich, die Arbeit nach dieser Richtung hin weiter zu verfolgen.

Ich liefs nun Brom auf das Oel wirken und fand, dafs sich dasselbe unter heftiger Wärmeentwickelung damit verband. Das Oel wurde, wenn das Brom in der Kälte nicht

mehr entfärbt wurde, mit überschüssigem Brom noch einige Minuten im Wasserbade erwärmt, das überschüssige Brom mit ganz verdünnter Kalilauge fortgenommen, das Kali alsdann mit Wasser ausgewaschen und nach Abhebung des Wassers die letzten Spuren desselben durch Trocknen mit Chlorcalcium entfernt.

Das so dargestellte Oel ist ziemlich schwer und dickflüssig, von eigenthümlichem Geruch, der dem des $C_4H_7Br$ nicht mehr ähnlich ist und weder stechend noch thränenreizend wirkt. Der Siedepunkt hat wegen der Zersetzbarkeit des Oels in höherer Temperatur nicht festgestellt werden können. Es ist aus dem $C_4H_7Br$ durch Addition von 2 Br entstanden, hat also die Formel: $C_4H_7Br_3$.

*a*) Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen.

I. 0,293 Grm. Oel gaben 0,1758 $CO_2$ und 0,0650 $H_2O$, entsprechend 0,04794 Grm. C = 16,39 pC. und 0,00722 Grm. H = 2,46 pC.

II. 0,2562 Grm. Oel gaben 0,1526 $CO_2$ und 0,0615 $H_2O$, entsprechend 0,04162 Grm. C = 16,24 pC. und 0,00683 Grm. H = 2,66 pC.

*b*) Brombestimmung.

I. 0,2364 Grm. Oel gaben 0,4580 Bromsilber, entsprechend 0,1941 Grm. Brom = 81,69 pC.

Nach der Formel $C_4H_7Br_3$ berechnet sich die Zusammensetzung:

| | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 16,27 | 16,39 | 16,24 |
| H | 2,87 | 2,46 | 2,66 |
| Br | 81,36 | 81,69 | — |
| | 100,00 | 100,54. | |

Das $C_4H_7Br$ verhält sich also einerseits wie das einfachgebromte Butylen, andererseits wie das dem Bromallyl homologe Bromcrotyl. Es scheint also, als ob ein und dieselbe Verbindung Körper beider Reihen zu geben im Stande sei.

Betrachtet man das $C_4H_7Br$ als Bromcrotyl, so würde also die Angelicasäure durch Bildung dieses Körpers in die ihr entsprechende Alkoholgruppe übergehen, eine Reaction, die der von Wanklyn bei den fetten Säuren beobachteten genau entgegengesetzt wäre.

Das $C_4H_7Br_3$ wirkt ebenfalls auf essigsaures Silber ein, und erzeugt damit eine Verbindung, die wahrscheinlich dem Triacetin homolog sein wird. Auch diese Verbindung konnte ich wegen mangelnden Materials nicht näher untersuchen. Kali entzieht dem $C_4H_7Br_3$ beim Kochen einen Theil des Broms, was daraus zu schliefsen ist, dafs dasselbe nach dem Behandeln mit siedender Kalilauge wieder im Stande war, Brom aufzunehmen.

Die Angelicasäure verbindet sich also wie die anderen Glieder der wasserstoffärmeren Gruppe mit Leichtigkeit mit 2 Br und liefert damit eine Säure, die Salze und Aether zu bilden im Stande ist. Sie unterscheidet sich in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam wesentlich von der Itacon-, Citracon-, Fumarsäure u. s. w., die beim Behandeln mit diesem Reagens in die entsprechenden fetten Säuren übergehen. Kekulé hat für einige dieser Additionsproducte die Identität mit dem Bromsubstitutionsproduct der entsprechenden fetten Säuren nachgewiesen, indem er z. B. fand, dafs die aus Fumarsäure dargestellte Bibrombernsteinsäure ebenso, wie die aus Bernsteinsäure dargestellte, beim Zersetzen ihres Silbersalzes inactive Weinsäure liefert.

Die aus Angelicasäure dargestellte, der Bibrombaldriansäure isomere Bromangelicasäure ist dagegen keinesfalls identisch mit jener, wie sich schon, wie oben bemerkt, aus dem Verhalten gegen Natriumamalgam schliefsen läfst. Ferner spricht gegen die Identität beider Säuren die Art und Weise der Zersetzung der Angelicasäure. Eine analoge Zersetzung bei den Substitutionsproducten derselben Säuren ist nicht be-

obachtet worden. Die Eigenschaften der mit der Bromangelicasäure isomeren Bibrombaldriansäure, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist, sind zu wenig bekannt, als dafs eine Vergleichung der Kennzeichen beider Säuren möglich wäre. Aus den Eigenschaften der von Schneider genau beschriebenen Bibrombuttersäure läfst sich jedoch annehmen, dafs auch die Eigenschaften der Bibrombaldriansäure, namentlich in Betreff der Zersetzbarkeit der Salze, wesentlich von denen der Bromangelicasäure abweichen werden. Cahours*) beschreibt eine durch Einwirkung von Brom auf Baldriansäure erhaltene Säure als eine bei 226 bis 230° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Da er jedoch Analysen nicht angiebt, so läfst sich nicht erkennen, ob die in Rede stehende Säure Mono- oder Bibrombaldriansäure sei.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlafst, Herrn Dr. Baeyer für die freundliche Unterstützung, die derselbe mir bei den vorstehenden Untersuchungen angedeihen liefs, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

## IV. Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure**);

von *Adolf Baeyer.*

Alle organischen Säuren, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffatoms in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd

*) Compt. rend. LIV, 175. (Diese Annalen Supplementbd. II, 74).

**) Eine vorläufige Mittheilung hierüber in den Monatsheften der Berliner Academie vom 4. August 1864.

oder eine aus diesen bestehende complicirtere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe COHO, für die ich den Namen Carboxyl vorschlage, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, welche schon früher von Kekulé, wenn auch in unbestimmterer Form, so ausgesprochen worden ist, dafs die Basicität der Anzahl der im Radical enthaltenen Sauerstoffatome entspricht, wenn man von den einfachen und complicirten Anhydriden absieht.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergröfsert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz, d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehrere Säuremolecule zu einem neuen Molecul. In die erste Klasse gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf directem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimmtsäure aus Benzoësäure und Chloraceten, in die dritte die Bildung von Isoleucinsäure und Desoxalsäure aus Oxaläther. Diese letztere Reaction ist von besonderem Interesse, weil sie im Zusammenhange zu stehen scheint mit der Bildung der Pflanzensäuren im vegetabilischen Organismus; sie ist aber von verwickelter Natur, da bei der Bildung der Desoxalsäure ein Theil der Carboxyle selbst zersetzt wird, wie es ja auch bei der Zusammensetzung der Oxalsäure $(COHO)_2$ nicht anders möglich ist. Ich habe mich daher bemüht, eine ähnliche Reaction unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen, und es ist mir gelungen drei Molecule Essigsäure so mit einander zu verbinden, dafs die Carboxyle unangegriffen bleiben, dafs also aus drei einbasischen ein dreibasisches Molecul gebildet wird.

Die Essigsäure ist eine Verbindung von Methyl mit Carboxyl; es mufs also das Methyl als Angriffspunkt gewählt werden, wenn die andere Gruppe unverletzt bleiben soll. Und da bietet sich als einfachstes Mittel die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradicale benutzt, nämlich die Einwirkung von Natrium auf die gebromte Substanz.

Läfst man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so erhält man eine schmierige braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt, und aus der ich auf keine Weise eine bestimmte Verbindung isoliren konnte. Eine ähnliche Beobachtung hat auch Erlenmeyer gemacht. Destillirt man aber diese Masse und zwar am Besten im Vacuum, so erhält man einen Aether, der bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, im leeren Raume dagegen bei etwa 200° übergeht. Dieser Aether besitzt sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch fast dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Aetherarten zweier neuen Säuren, der Aceconitsäure und der Citracetsäure, die sich aber nicht durch Destillation trennen liefsen.

Der im Vacuum rectificirte, in Wasser unlösliche und darauf schwimmende Aether gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,3707 Grm. Substanz gaben 0,752 $CO_2$ und 0,2343 $H_2O$.

Die Formel $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$ verlangt :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_{12}$ | 55,8 | 55,3 |
| $H_{18}$ | 7,0 | 7,0 |
| $O_6$ | — | — |

Der Aether löst sich leicht in Barytwasser unter Ausscheidung einer geringen Menge von Krystallen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure erhält man eine Flüssigkeit, die noch stark alkalisch reagirt

und beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz in Krystallen absetzt. Diese Krystalle gaben bei der Analyse nicht übereinstimmende Zahlen, es wurde daher das Silbersalz daraus dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Barytsalz in verdünnter Salpetersäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber das Silbersalz gefällt, welches sich als weifser, schwerer und körniger Niederschlag abschied.

I. 0,2978 Grm. gaben 0,188 Silber.

II. 0,3242 Grm. gaben 0,2053 Silber.
0,3690 Grm. gaben 0,1951 $CO_2$ und 0,035 $H_2O$.

III. 0,2440 Grm. gaben 0,1558 Silber.
0,3604 Grm. gaben 0,1882 $CO_2$ und 0,03 $H_2O$.

Die Formel $C_6H_3Ag_3O_6 + 2$ aq. verlangt:

| | berechnet | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 14,03 | — | 14,42 | 14,24 |
| $H_5$ | 0,99 | — | 1,06 | 0,92 |
| $Ag_3$ | 63,15 | 63,13 | 63,3 | 63,8 |
| $O_7$ | — | — | — | — |

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Zusammensetzung des aconitsauren Silbers überein, und ich glaube daher, dafs die Aceconitsäure mit der Aconitsäure isomer ist und nicht zwei Atome Wasserstoff mehr enthält, wie ich nach den ersten analytischen Resultaten in der vorläufigen Mittheilung angegeben habe.

Die freie Aceconitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter und in ausgebildeteren Formen wie diese, und ist ebenfalls in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und giebt im Röhrchen erwärmt kein krystallisirendes Sublimat.

Das Barytsalz krystallisirt in kleinen schwerlöslichen Krystallen; die Lösung des Kalksalzes trübt sich beim Er-

wärmen wie die des citronensauren Kalkes; mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt die Säure einen weifsen Niederschlag.

Die Lösung des Aethers in Barytwasser hinterläfst beim Eindampfen nach Entfernung des auskrystallisirten aceconitsauren Baryts ein gummiartiges Salz, das beim Auflösen und wiederholten Eindampfen noch kleine Mengen von aceconitsaurem Baryt liefert. Da dieses Salz aber keine Zahlen lieferte, wurde ein Theil des Baryts mit Schwefelsäure entfernt, dann die Lösung mit kohlensaurem Baryt digerirt und mit Alkohol gefällt. Das so erhaltene weifse amorphe Pulver gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 2,4192 Grm. gaben 0,1385 aq. = 5,7 pC.
II. 0,3685 Grm. gaben 0,6064 schwefelsauren Baryt.
III. 0,3991 Grm. gaben 0,2875 $CO_2$ und 0,069 $H_2O$.

Die Formel $C_6H_3Ba_3O_6 + 2aq.$ verlangt:

| | | gefunden | |
|---|---|---|---|
| | berechnet | II. | III. |
| $C_6$ | 18,23 | — | 19,65 |
| $H_5$ | 1,27 | — | 1,92 |
| $Ba_3$ | 52,12 | 48,96 | — |
| $O_7$ | — | — | — |

Man sieht, das Salz enthielt etwas zu wenig Baryt, und stimmt sonst allenfalls mit der Zusammensetzung des aceconitsauren Silbers überein. Diese Säure, die ich Citracetsäure nennen will, ist übrigens jedenfalls keine reine Substanz, da aus einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes sich beim Stehen fortwährend geringe Mengen von Krystallen abschieden; indessen habe ich bei der geringen Menge, die mir davon zu Gebote stand, und bei der grofsen Schwierigkeit, eine dreibasische unkrystallisirbare Säure zu reinigen, von der weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Das Bleisalz ist ein amorpher weifser Niederschlag, der durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten wurde.

0,2742 Grm. desselben gaben 0,2449 schwefelsaures Blei.
0,255 Grm. gaben 0,1438 $CO_2$ und 0,0365 $H_2O$.

Die Formel $C_6H_3Pb_3O_6 + 2\,aq.$ verlangt :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_6$ | 14,41 | 15,38 |
| $H_5$ | 1,0 | 1,59 |
| $Pb_3$ | 62,1 | 61,01 |
| $O_7$ | — | — |

Das Silbersalz ist ein weifser amorpher Niederschlag, der sich sehr schnell am Lichte schwärzt und wie das Bleisalz in Wasser löslich ist.

Die Einwirkung von Natrium auf Bromessigäther liefert also zwei dreibasische Säuren, eine krystallisirte von der Zusammensetzung der Aconitsäure, und eine nicht krystallisirte, deren Zusammensetzung jedenfalls nicht viel davon abweicht. Die Entstehung derselben geht wahrscheinlich in zwei Perioden vor sich, da man aus der braunen Masse, welche sich durch Einwirkung des Natriums bildet, den Aether nicht abscheiden kann. Zuerst tritt vermuthlich das Natrium in das Acetyl unter Wasserstoffentwickelung ein, und erst beim Erhitzen bildet sich Bromnatrium, durch dessen Austritt die Gruppe $C_2H_3O_2$ entsteht, welche sich dann zu dritt aneinander lagert :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}C_2HNaBrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H.$$

$$3\left.\begin{matrix}C_2HNaBrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_3O_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,NaBr.$$

Eine solche Reaction kann nach der von Geuther*) beobachteten Einwirkung von Natrium auf Essigäther nicht Wunder nehmen, bei welcher auch das Natrium in das Acetyl eintritt. Die Constitution der Aceconitsäure läfst sich durch die Formel $C_3'''H_3(COHO)_3$ ausdrücken; die drei Carboxyle sind unverändert aus den drei Essigsäuremoleculen herüber

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1863, 328.

genommen, und es fragt sich nur, wie der dreiatomige Kohlenwasserstoff $C_3H_3$ beschaffen und in welcher Weise er mit den drei Carboxylen verbunden ist. Die Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs aus dem CH-Reste der Essigsäure, welcher zwei Wasserstoffatome entzogen sind, erinnert an die Entstehung des Acetylens aus derselben Gruppe im Chloroform bei Einwirkung von Natrium auf diesen Körper, nur dafs sich diese Gruppe einmal zwei- und das anderemal dreimal aneinander lagert. Und es würde die Untersuchung dieser Reaction in dem angeregten Sinne wohl nicht nur für die Beziehungen zwischen der Aceconit- und Aconitsäure von Interesse sein, sondern auch auf die Synthese aus den einfachsten Gliedern der Fettgruppe viel Licht verbreiten können; leider sehe ich mich aber durch die schädliche Einwirkung der Bromessigätherdämpfe auf die Augen verhindert, dieselbe weiter fortzusetzen, und mufs sie in dieser unvollkommenen Form der Oeffentlichkeit übergeben.

---

## V. Ueber die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure;

von *Demselben.*

Barbitursäure mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff längere Zeit auf 150 bis 170° erhitzt, verbindet sich mit demselben unter Bildung des Ammoniaksalzes der Malobiursäure:

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + N_2COH_4 = \underset{\text{Malobiurs. Ammon.}}{N_3C_5O_4H_4(NH_4)}$$

Da nun die Barbitursäure selbst ein substituirter Harnstoff ist, so entspricht die Entstehung der Malobiursäure durchaus der Bildung des Biurets beim Erhitzen des Harn-

stoffs für sich, nur mit dem Unterschiede, dafs hierbei das Ammoniak entweicht :

$$N_2COH_4 + N_2COH_4 = \underset{\text{Biuret}}{N_2C_2O_2H_5} + NH_3$$

und es ist also die Malobiursäure nichts anderes als Malonylbiuret :

$$N_2\Big|\begin{matrix}(CO)_2\\H_5\end{matrix} \qquad N_2\Big\{\begin{matrix}(CO)_2\\C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}$$

Biuret — Malobiursäure.

Die Bildung dieser Säure beruht, wie man sieht, auf einer Addition von Cyansäure zu Barbitursäure, von der man bei der Entstehung der Pseudoharnsäure aus Uramil schon ein Beispiel in der Harnsäuregruppe besitzt :

$$N_2\Big\{\begin{matrix}CO\\C_3HO_2\\H_4\end{matrix} + N\Big|\begin{matrix}CO\\H\end{matrix} = N_4\Big\{\begin{matrix}(CO)_2\\C_3HO_2\\H_5\end{matrix}.$$

Aufser dieser Substanz kennt man in dieser Gruppe noch eine zum Biuret gehörige, das Isobiuret; es entsteht dieses jedoch aus dem Tribromacetylharnstoff auf eine durchaus verschiedene Weise.

Das rohe malobiursaure Ammoniak ist eine schmutzig weifse, körnige Masse, die zur Darstellung der Säure in Kalilauge gelöst wird. Salzsäure fällt aus der durch Erwärmen von Ammoniak befreiten Lösung die freie Säure als körnigen Niederschlag, welcher durch mehrfaches Auflösen in Kali und Fällen mit Salzsäure vollständig gereinigt wurde.

1,2585 Grm. gaben beim Trocknen 0,0837 aq. = 6,7 pC.; 1 aq. entspricht 5 pC.

0,3915 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,5096 $CO_2$ und 0,109 $H_2O$.

0,2712 Grm. derselben gaben 1,0497 Platinsalmiak.

Die Formel $N_3C_5O_4H_5$ verlangt :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $N_3$ | 24,56 | 24,24 |
| $C_5$ | 35,09 | 35,24 |
| $H_5$ | 2,92 | 3,09 |
| $O_4$ | — | — |

Die Malobiursäure gleicht der Bibarbitursäure, welche durch Erhitzen der Barbitursäure erhalten wird, sehr; nur ist jene körniger und in Wasser leichter löslich. Die Salze sind amorphe oder fein krystallinische Niederschläge. Ein characteristischer Unterschied von der Bibarbitursäure ist, dafs sie in Wasser suspendirt mit Brom nicht das gelbe Bromid liefert, sondern sich vollständig auflöst. Mit Salpetersäure erhitzt liefert sie Dilitursäure, während Bibarbitursäure davon nur schwer angegriffen wird. Diese beiden Reactionen finden statt, indem die Cyansäure von der Barbitursäure abgespalten wird.

## Ueber die abnormen Dampfdichten;

von *A. Wurtz* *).

In einer Abhandlung über die Pseudo-Alkohole **) habe ich gezeigt, dafs die Dampfdichte des jodwasserstoffsauren Amylens mit steigender Temperatur kleiner wird, und ich habe diefs durch die Annahme erklärt, dafs dieser Dampf eine theilweise Zersetzung zu Jodwasserstoffsäure und Amylen erleide, welche beiden Substanzen sich bei dem Erkalten wieder vereinigen. Dieses Verhalten schien mir in Beziehung auf die so viel verhandelte Frage über die abnormen Dampfdichten Interesse zu bieten. Ich habe defshalb die Versuche mit jodwasserstoffsaurem und bromwasserstoffsaurem Amylen

*) Compt. rend. LX, 728.

**) Ann. chim. phys. [4] III, 131. (Wurtz hatte die Dampfdichte von $C_5H_{10}$, HJ bei 160° = 5,73, bei 210° = 4,66, bei 262° = 4,88 gefunden; die theoretische Dampfdichte berechnet sich für eine Condensation auf 2 Vol. ($H_2O$ = 2 Vol.) zu 6,85. *D. R.*)

wieder aufgenommen und weiter ausgedehnt, und ich habe festgestellt, dafs der letztere Körper bei 40, 50, 60° oberhalb seines Siedepunktes die normale Dampfdichte zeigt, während bei noch höherer Temperatur die Dampfdichte kleiner wird, bis sie nur noch die Hälfte der normalen beträgt. Das bromwasserstoffsaure Amylen ist dann zu Bromwasserstoffgas und zu Amylen zersetzt, die sich bei dem Erkalten wieder vereinigen. Doch bleibt eine Spur Bromwasserstoffgas unverbunden und findet sich bei dem Oeffnen des Ballons unter Quecksilber vor, gleichsam als Zeuge für die Zersetzung, welche das bromwasserstoffsaure Amylen vorübergehend erlitten hatte. So hinterliefsen bei einem Versuch, wo der Dampf auf 295° erhitzt worden war, 0,685 Grm. desselben nur 0,008 Grm. freies Bromwasserstoffgas.

Das bromwasserstoffsaure Amylen eignet sich sehr gut für solche Bestimmungen. Es verträgt ohne Schwärzung Erhitzen auf 360°. Es wurde durch wiederholte Destillation im leeren Raume gereinigt. Sein Siedepunkt liegt bei 113° (corrigirt), bei 0,762$^{m}$ Druck. Sein spec. Gewicht ist = 1,227 bei 0°. Die nach Dumas' Verfahren für verschiedene, innerhalb 153 und 360° liegende Temperaturen gefundenen Dampfdichten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

| Temp. (corr.) | Dampfdichte | Temp. (corr.) | Dampfdichte | |
|---|---|---|---|---|
| 152° | 5,37 – | 225° | 4,69 | 4,18 i. M. |
| 158,8 | 5,18 – | | 3,68 | |
| 160,5 | 5,32 – | 236,5 | 3,83 | |
| 165 | 5,14 – | 248 | 3,30 | |
| 171,2 | 5,16 | 262,5 | 3,09 | |
| 173,1 | 5,18 | 272 | 3,11 | |
| 183,2 | 5,15 | 295 | 3,19 | |
| 185,5 | 5,12 | 305,3 | 3,19 | |
| 193,2 | 4,84 | 314 | 2,98 | |
| 195,5 | 4,66 | 319,2 | 2,88 | |
| 205,2 | 4,39 | 360 | 2,61*) | |
| 215 | 4,12 | (Theoret. Zahl: 2,62) | | |

*) Bei dem letzten Versuch, der in Quecksilberdampf angestellt wurde, blieben in dem, 257 CC. fassenden Ballon 5,8 CC. Bromwasserstoffgas, gemessen bei 8° und 755 MM. Druck.

Da die theoretische Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens = 5,24 ist, zeigt also der Dampf dieses Körpers zwischen 153 und 185° nahezu die normale Condensation, aber oberhalb 190° geht dieser Dampf so zu sagen aus einander : die Dampfdichte nimmt rasch ab, und diese Abnahme ist zugleich die Wirkung und der Zeuge der Zersetzung, welche der Dampf erleidet *). In dieser Beziehung bietet es Interesse, die Abnahme der Dichtigkeit als den Mafsstab der mehr oder weniger beträchtlichen Energie zu betrachten, mit welcher die Zersetzung in einem gegebenen Momente stattfindet, oder wenn man will als den Mafsstab der Zersetzungs-Geschwindigkeiten. Beachten wir zunächst, dafs die fragliche Abnahme nicht eine ganz regelmäfsige ist. Diefs beruht, wie ich glaube, auf zwei Ursachen. Erstlich war es bei einer so grofsen Zahl von Versuchen nicht möglich, sie alle mit demselben Präparate anzustellen, und die angewendeten verschiedenen Präparate konnten, wenn sie

*) H. Sainte-Claire Deville (Comptes rendus LX, 823) betrachtet es als durch diese Versuche von Wurtz noch nicht bewiesen, dafs der Dampf des bromwasserstoffsauren Amylens wirklich beim Erwärmen oberhalb 153° mehr und mehr zu Bromwasserstoffsäure und Amylen zerfalle, welche beiden Körper bei dem Erkalten wieder zusammentreten. Die Abnahme der Dichtigkeit des Dampfes des bromwasserstoffsauren Amylens bis zu etwa 360° könne auch darauf beruhen, dafs der (unzersetzt bleibende) Dampf dieser Verbindung bei dem Erwärmen nicht die regelmäfsige Ausdehnung zeige, wie sie für die Gase im Allgemeinen angenommen wird, sondern eine unregelmäfsige, wie sie auch für die Dämpfe von Essigsäure, von Schwefel u. a. bei Temperaturen, die den Siedepunkten näher liegen, nachgewiesen ist. Dafs die bei höherer Temperatur von einander getretenen Bestandtheile, die Bromwasserstoffsäure und das Amylen, sich bei dem Erkalten wieder vereinigen, sei eine Annahme, welche erst noch experimental (durch Erwärmen eines Gemisches beider Körper auf 250 oder 300° und Erkaltenlassen) zu beweisen sei.
*D. R.*

auch mit Sorgfalt gereinigt und analysirt waren, kleine Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung bieten. Zweitens ist die Zeit, während deren der Dampf bei der Versuchstemperatur erhalten wird, nicht ohne Einfluſs auf die sich ergebenden Zahlen. Diefs geht aus den zwei mit demselben Präparat bei 225° ausgeführten Bestimmungen hervor; bei der ersten wurde der Dampf rasch auf 225° erhitzt, bei der zweiten wurde er 10 Minuten lang bei dieser Temperatur erhalten; die unter diesen verschiedenen Umständen für die Dampfdichte gefundenen Zahlen sind unter sich stark abweichend. Dieses Resultat kann nicht befremden, wenn man erwägt, dafs bei der Zersetzung des Dampfes Wärme absorbirt werden mufs, und dafs die für die Hervorbringung der Ausdehnung und der Zersetzung nöthigen Wärmemengen nicht in einem Augenblick geliefert werden können.

Sieht man ab von den kleinen Störungen, so ergiebt sich, dafs die Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens von 153 bis 185° sehr langsam, von 193 bis 248° sehr rasch abnimmt. Diefs deutet darauf hin, dafs ein kleiner Theil des Dampfes schon unterhalb der Temperaturen sich zersetzt, bei welchen die Hauptmasse des Dampfes Zersetzung erleidet. Wir haben hier die Erscheinung der beginnenden Zersetzung, welche H. Deville so gut beobachtet hat. Aber man sieht auch, dafs oberhalb 250° die Zersetzungsgeschwindigkeit sich von Neuem verlangsamt. Der Dampf des bromwasserstoffsauren Amylens, welcher in kleiner Menge dem bereits von einander getretenen Amylen und Bromwasserstoffgas beigemischt ist, widersteht der Zersetzung. Ich hebe diesen Punkt hervor und spreche meine Ansicht genauer dahin aus: Ohne Zweifel besitzt der Dampf des bromwasserstoffsauren Amylens, als rein betrachtet, bei 300° eine viel gröfsere Neigung sich zu zersetzen als bei 150°, aber

diefs ist nicht mehr der Fall für den mit seinen eigenen Zersetzungsproducten verdünnten Dampf, welcher der Einwirkung von Temperaturen entgehen kann, die für die Zersetzung der Hauptmasse des Dampfes genügend hohe sind. Wenn also in einem homogenen oder fast homogenen Dampfe, wie diefs Deville gezeigt hat, eine Neigung zur Zersetzung schon bei Temperaturen vorhanden ist, bei welchen die Hauptmasse des Dampfes noch widersteht, so bemerkt man andererseits in mit ihren Zersetzungsproducten gemischten Dämpfen bei Temperaturen, wo die Hauptmasse des Körpers bereits unterlegen ist, einen Widerstand gegen weitergehende Zersetzung.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich: Bei 150° ist der Dampf des bromwasserstoffsauren Amylens unversehrt, denn er zeigt die normale, der des chlorwasserstoffsauren Amylens entsprechende Dampfdichte. Wenn also die beiden Bestandtheile dieses Dampfes, Bromwasserstoff und Amylen, bei 150° zusammenträfen, so könnten sie sich vollständig mit einander vereinigen. — Bei 314°, wo die Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens 2,98 ist, besteht dieser Dampf in Wirklichkeit aus 13,8 pC. unzersetzter Verbindung und 86,2 pC. Amylen und Bromwasserstoff. Wenn also Amylen und Bromwasserstoff bei 314° zusammentreten würden, könnten sie sich nur theilweise mit einander vereinigen, bis der Antheil an gebildeter Verbindung 13,8 pC. des Ganzen betrüge. Aber auch bei dieser nur theilweisen Vereinigung könnte noch Wärme frei werden. In dieser Art kann man die Wärmeentwickelung erklären, welche Deville beobachtet hat, als er Chlorwasserstoff und Ammoniak in einem auf 360° erwärmten Raume zusammentreten liefs. Die eben von mir dargelegten Thatsachen geben eine experimentale Basis für diese Erklärung,

welche Pebal und Deville *) angedeutet haben und die von Lieben **) entwickelt worden ist.

Es würde zu weit führen, wollte ich auch die mit jodwasserstoffsaurem Amylen und mit bromwasserstoffsaurem Caprylen ausgeführten Versuche hier beschreiben. Ich will nur noch anführen, dafs die erstere Verbindung den elastisch-flüssigen Zustand nicht annehmen kann, ohne sich theilweise zu Jodwasserstoff und Amylen zu zersetzen. Ihr Dampf ist in demselben Zustand wie der des Phosphorsuperchlorids bei den niedrigsten Temperaturen, bei welchen ihn Cahours untersucht hat. Bekanntlich entspricht die Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids bei 160° einer Condensation auf 3 Volume; d. h. dieser Dampf ist bei dieser Temperatur ein Gemische von $PCl_5$ = 2 Vol. und $PCl_5 + Cl_2$ = 4 Vol. — Der Dampf des bromwasserstoffsauren Caprylens zeigt einen viel gröfseren Widerstand gegen die Zersetzung; noch bei 277° entspricht die Dichtigkeit desselben nahezu der normalen Condensation auf 2 Volume.

## Ueber die thermoelectrische Spannung verschiedener Mineralien;

von *Walther Flight* aus Winchester.

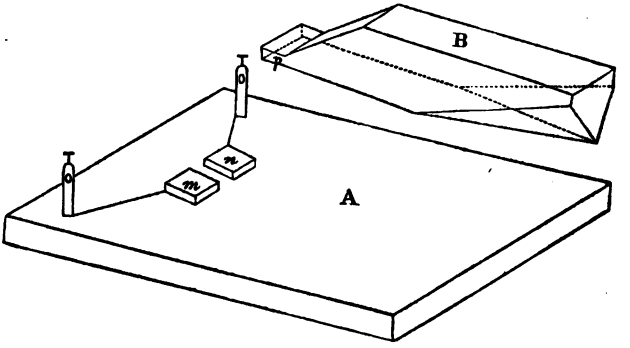
Herr Prof. Bunsen †) hat auf die entschieden electronegativen Eigenschaften des Kupferkieses und des Pyrolusits gegen Kupfer oder eine Legirung von Antimon und Zinn

*) Bulletin de la Société chimique III (1865), 18.

**) Daselbst, 90.

†) Pogg. Ann. CXXIII, 505 (1864).

aufmerksam gemacht und auch auf die daraus folgende Wichtigkeit dieser Mineralien für die Construction einer wirksamen Thermosäule. Im Ausschlusse an diese Untersuchungen wurden Versuche mit allen zu Gebote stehenden Mineralien angestellt, welche die Electricität leiten, um ebenfalls ihr Verhalten in dieser Beziehung zu prüfen.




Es wurde für diesen Zweck folgender Apparat benutzt. Zwei viereckige Stücke dicken Platinbleches *m* und *n* von 10 Millimeter Seite wurden vermittelst kleiner Platinnägel auf das Brett *A* aufgenagelt, so dafs ein Raum von 1 Millimeter Breite zwischen ihnen blieb. Jede dieser Platten drückte stark gegen einen Platindraht, dessen anderes Ende mit dem entsprechenden Messingsäulchen verbunden war. Die letzteren trugen die Galvanometerdrähte.

Aus einem Backsteine wurde ein Stück von der Form *B* herausgesägt, 21 Millimeter breit und ungefähr 120 Millimeter lang, und um das dünne Ende *p* desselben ein 10 Millimeter breiter Platinstreifen befestigt.

Um nun mittelst dieses Apparates irgend ein Mineral zu prüfen, wurde ein Stück desselben ungefähr von der Gröfse einer kleinen Erbse vollständig gereinigt, auf die Platinplatte *n* gelegt, die wir die Versuchsplatte nennen wollen, und ein Stück Antimon von derselben Gröfse auf die andere

Platte *m*. Ich erhitzte dann das Platinende *p* des Backsteinstückes *B* in der Gasflamme, legte es auf die beiden Substanzen und beobachtete den *ersten* Ausschlag der Nadel. Ich wiederholte dann jeden Versuch mit der Abänderung, dafs ich an die Stelle des Antimons ein Stückchen Wismuth brachte. Es ergab sich dann durch die Ablenkung der Nadel bei dem zweiten Experiment, ob das fragliche Mineral zwischen Wismuth und Antimon oder jenseits derselben in der Spannungsreihe liegt. Alle Mineralien wurden so nach einander auf die Versuchsplatte gelegt und in gleicher Weise mit diesen zwei Metallen und den zuerst untersuchten Mineralien verglichen, bis die Stelle jedes Minerals in der Reihe aufgefunden war.

Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Substanzen geprüft und so geordnet, dafs jede electronegativ gegen die unter ihr stehenden ist.

Rotheisenstein (zwei Proben von demselben Fundort).
Kupferkies, Nr. 1 (Fundort unbekannt).
Kupferkies, Nr. 2 (Worthing Kupfermine, Süd-Australien).
Bleiglanz.
Eisenkies, Nr. 1 (unregelmäfsiges Stück).
Selenblei.
Pyrolusit.
Kupferkies, Nr. 3 (Rammelsberg bei Goslar : sehr klein).
Psilomelan.
Uranpecherz.
Manganit
Braunit.
Kupferkies, Nr. 4 (Dillenburg : enthält 27 pC. Eisenkies).
Tellurwismuth (Schemnitz, Ungarn).
Eisenkies, Nr. 2 (ein kleiner Würfel).
Geschmolzener Kupferkies, Nr. 4.
Buntkupfererz.
Arsenikeisen.
Zinnerz.
Magneteisen.
Geschmolzener Kupferkies, Nr. 1.
Geschmolzener Kupferkies, Nr. 3.

Wismuth (künstliches).
Geschmolzener Kupferkies, Nr. 2.
Speiskobalt.
Meteoreisen (Atacama).
Nickelin.
Nickelantimonglanz (Müssen, bei Siegen).
Geschmolzener Nickelin.
Nickelin.
Silber (chemisch rein).
Geschmolzener Bleiglanz.
Spiegeleisen.
Meteoreisen (Aachen).
Antimonkupfer (künstliches).
Graphit, Nr. 1 (künstlicher; sehr dichter; für electrisches Licht).
Geschmolzener Magnetkies.
Kobaltkies (Müssen, bei Siegen).
Arsen (gediegenes).
Nickelglanz (Ems, Nassau).
Antimon.
Magnetkies.
Geschmolzener Kupferglanz, Nr. 1.
Schwefeleisen (zur Bereitung von Schwefelwasserstoff).
Geschmolzener Eisenkies, Nr. 1.
Kupferglanz, Nr. 1 (zwei Proben von demselben Fundort).
Legirung von 2 Thl. Antimon, 1 Thl. Zink.
Graphit, Nr. 2 (natürlicher).
Halbschwefelkupfer, Nr. 1.
Kupferglanz, Nr. 2.
Halbschwefelkupfer, Nr. 2 (Cornwall, England).
Glanzkobalt.
Tellur, Nr. 1 (chemisch rein).
Tellur, Nr. 2 (von Prof. v. Liebig dargestellt).
Arsenikkies.
Fahlerz, Nr. 1.
Fahlerz, Nr. 2 (kleines Stück).
Kupferglanz, Nr. 3 (Bristol Co., Amerika, vier Proben von demselben Fundort).
Fahlerz, Nr. 2 (gröfseres Stück).
Geschmolzener Kupferglanz, Nr. 3.

Für die sowohl jenseits des Wismuths wie auch jenseits des Antimons liegenden Substanzen wandte ich mit wenigen Ausnahmen einen Multiplicator von sehr vielen Windungen eines dünnen Drahtes an, während ich bei den dazwischen

liegenden Mineralien genöthigt war, einen solchen von nur wenigen dicken Windungen zu benutzen.

Aufser den in dieser Tabelle erwähnten Mineralien untersuchte ich noch viele andere, ohne jedoch irgend ein entscheidendes Resultat zu erhalten. So gab z. B. Hausmannit keinen Strom, während Pyrolusit, Manganit und Braunit schon oben erwähnt sind. Unter den eisenhaltigen Erzen gaben Eisenglanz, Brauneisenerz, Chromeisenstein, Spatheisenstein und Lievrit keine Resultate. Zinkblende leitet die Electricität gar nicht. Noch andere, wie Antimonglanz, Silberglanz, Rothgültigerz und Melanglanz konnten wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit nicht untersucht werden.

Heidelberg, den 1. Mai 1865.

## Notiz über Morindon;
von *J. Stenhouse* *).

Prof. Th. Anderson untersuchte 1849 **) die Wurzel der *Morinda citrifolia*, der *Al*-Wurzel der Hindus, welche in ausgedehnter Weise, namentlich in der Präsidentschaft Madras, als Färbematerial angewendet wird, und er erhielt daraus einen blafsgelben krystallinischen Körper, welchen er als *Morindin* bezeichnete. Bei der Destillation gab das Morindin ein röthlich-gelbes krystallinisches Sublimat, welches Anderson als *Morindon* benannte. Dieser Chemiker fand auch, dafs das Morindin nicht fähig ist, das in gewöhnlicher Weise gebeizte Zeug zu färben, dafs es aber mit der Türkischroth-Beize dauerhafte jedoch sehr trüb-rothe Färbung gab; während das Morindon sich als ächter Farbstoff erwies und Färbungen wie gewöhnlicher Krapp gab.

*) Journal of the Chemical Society [2] II, 333.

**) Diese Annalen LXXI, 216.

Prof. Rochleder sprach 1852 *), sich stützend auf Anderson's Angaben, die Ansicht aus, das Morindin sei identisch mit der von ihm selbst aus Krapp erhaltenen Ruberythrinsäure, und das Morindon sei Alizarin.

Vor etwa anderthalb Jahren glückte es mir, eine sehr geringe Menge der *Al*-Wurzel zu erhalten, aus welcher ich das Morindin nach Anderson's Verfahren auszog. Bei vorsichtigem Erhitzen in einem Mohr'schen Apparat zersetzte es sich, unter Bildung eines Sublimats von hell-gelblichrothen Nadeln, welche alle die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Alizarins besafsen. Ich überschickte eine kleine Menge dieser Substanz an Prof. Stokes, welcher bei seiner Untersuchung derselben fand, dafs sie das Spectrum des Alizarins zeigt. „Die ätherische Lösung des Morindons", schreibt er mir, „bewirkt eine allgemeine Absorption der am Stärksten brechbaren Strahlen, ohne die unterscheidenden Streifen des Purpurins zu zeigen. Die Lösung in Soda zeigt das eigenthümliche System von Absorptions-Streifen, wie eine Alizarinlösung, und sie zeigt überdiefs dieselbe Reaction mit einer schwach alkalisch gemachten Lösung von Alaun und Weinsäure. Diese läfst die drei Alizarin-Streifen verschwinden und ein breites Minimum etwas weiter in dem Spectrum zum Vorschein kommen". Es kann also kein Zweifel darüber sein, dafs Anderson's Morindon, von welchem er nur Eine Analyse ausführte, lediglich Alizarin ist. Ob Rochleder's zweite Vermuthung richtig ist, dafs Ruberythrinsäure und Morindin dieselbe Substanz seien, kann ich nicht entscheiden.

Wird gepulverte Morinda-Wurzel mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure gekocht, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Darstellung von Garancin, so wird das darin enthaltene Morindin zu Alizarin umgewandelt; aber die grofse Menge zugleich sich bildender brauner harziger Substanz verringert

*) Diese Annalen LXXXII, 205.

den Werth des so zu erhaltenden Farbestoffs beträchtlich, da sie die Farben trübe ausfallen und die weifsen Stellen schwer rein erhalten läfst. Obgleich also die *Al*-Wurzel, mindestens in Europa, wohl schwerlich je mit Krapp erfolgreich concurriren wird, giebt sie doch für den wissenschaftlichen Chemiker die beste bekannte Quelle für die Darstellung von *reinem* Alizarin ab; denn bekanntlich ist es keineswegs leicht, die letzten Spuren von Purpurin abzuscheiden, welches das Alizarin im gewöhnlichen Krapp stets begleitet.

---

# Ueber Chinin und Chinidin;

von *O. Hesse.*

Im Anschlufs an meine früheren Untersuchungen über die Bestandtheile der Chinarinden theile ich jetzt meine Beobachtungen über die beiden wichtigsten Alkaloïde der betreffenden Rinden mit, die, wie wir bald sehen werden, bisweilen nicht unerheblich von den Beobachtungen Anderer abweichen. Den Grund dieser Abweichungen suche ich hauptsächlich in dem Umstand, dafs ich mich Jahre lang mit dem Gegenstande beschäftigte und defshalb genaue Einsicht von ihm nehmen konnte.

## I. *Chinin.*

Man war längere Zeit darüber im Zweifel, ob man dem Chinin die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ oder deren Verdoppelung, welche zuerst Regnault gebrauchte, beilegen sollte, bis endlich Strecker durch die Darstellung von Aethylchinin den Beweis lieferte, dafs die spätere Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ den richtigen

Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Base gewähre. Liebig und Regnault, sowie Strecker, verwendeten zu ihren Analysen der puren Base bei 100 bis 120° getrocknete Substanz, aber R. Kiefsling *) glaubte neuerdings gefunden zu haben, dafs das bei 100° getrocknete Chinin noch 14,24 pC. Wasser enthalte, welches selbst bei 150° nicht entweiche. Kiefsling suchte seinen Ausspruch durch eine Stickstoffbestimmung zu bekräftigen, die ihm 7,16 pC. N lieferte, welche jedoch nicht mit meinen Versuchen übereinstimmt, wonach das bei 100° getrocknete Alkaloïd aus $C_{40}H_{24}N_2O_4$ bestehen würde.

Wird das Chinin aus seiner Lösung in Salzsäure mit Ammoniak gefällt, so enthält der amorphe Niederschlag anfänglich kein chemisch gebundenes Wasser, nimmt aber bald, namentlich bei Gegenwart von freiem Ammoniak, Wasser auf. Mit dieser elementaren Veränderung geht die Umwandlung der amorphen Substanz in die krystallinische Form Hand in Hand. Erfolgt diese Veränderung bei grofser Verdünnung der Lösung und einem erheblichen Ueberschufs von Ammoniak, so tritt sie in solcher Weise auf, dafs man die einzelnen Krystallindividuen, vierseitige, von Domen begrenzte Prismen, mit der Loupe erkennen kann. Das krystallisirte Chinin kann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden ohne Wasser zu verlieren, während es im Exsiccator über Schwefelsäure alsbald verwittert und sämmtliches Wasser verliert. Es gaben :

I. 0,478 Grm. Substanz 0,070 Grm. HO.

II. 0,468 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung 0,067 Grm. HO.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| | $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 6\,HO$ | I. | II. |
| 6 HO | 14,24 pC. | 14,64 | 14,31 pC. |

*) Wittstein's Vierteljahresschrift, VIII.

Ist das Alkaloïd im Exsiccator vom Wasser befreit worden und setzt man es dann einer sich allmälig steigernden Temperatur aus, so schmilzt es bei 176,8° C. (corrigirt, nach Kiefsling zwischen 189 und 205° C.), während das Hydrat seinen Schmelzpunkt bei 57° C. (corr.) hat. Es bedarf zu seiner Lösung nicht 60 Theile Aether, wie hin und wieder angegeben ist, sondern bei 10° C. die gleiche Gewichtsmenge Aether (spec. Gew. 0,7305), denn 5,859 Grm. der gesättigten ätherischen Lösung gaben 2,905 Grm. bei 110° getrockneten Rückstand, demnach das Verhältnifs 1 : 1.

So leicht sich auch das Chinin in Aether löst, so ist doch Behufs der Chininprobe, will man zu keiner Täuschung gelangen, eine gröfsere Menge Aether zu verwenden als der Löslichkeit entspricht, der sogar nach Roger*) mit etwas Alkohol zu vermischen wäre. Die beste Methode, das Chinin, namentlich das Sulfat, um das es sich in den meisten Fällen handelt, auf eine Beimengung anderer Chinaalkaloïde zu prüfen, verdanken wir Kerner**). Diese Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Sulfate zu kaltem Wasser und schliefslich der Lösung zu Ammoniak. Nach Kerner hat man einen Theil säurefreies Sulfat mit 10 Theilen Wasser von 12 bis 15° C. so lange zu mischen, bis das Ganze die Consistenz einer Emulsion hat, eine halbe Stunde lang stehen zu lassen, dann zu filtriren und 5 CC. des Filtrates in einem Reagensrohre mit 5 CC. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gew. oder 7 CC. Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gew. zu übergiefsen und vorsichtig zu mischen, wodurch bei einem reinen Präparate eine klare Lösung erhalten wird.

*Salze.* — Bei der Untersuchung der Chininsalze beschränkte ich mich nur auf *die Salze*, welche mir zur

*) Répertoire chim. appl. IV, p. 7.

**) Zeitschrift für analytische Chemie, 1862, S. 150.

Characteristik der Base nöthig erschienen. Die in Parenthese gefafsten Formeln sind die gegenwärtig in den chemischen Lehrbüchern u. s. w. verzeichneten Formeln, die indefs der Zusammensetzung der fraglichen Substanz nicht entsprechen. Endlich habe ich hervorzuheben, dafs Behufs der Löslichkeitsbestimmung die Substanz längere Zeit (vier bis sechs Wochen) bei einer möglichst gleichmäfsigen Temperatur mit dem Lösungsmittel in einem verschlossenen Gefäfs in Berührung war und während dieser Dauer öfters geschüttelt wurde. Wollte man die Löslichkeit in der Weise bestimmen, dafs man die Substanz in dem heifsen Lösungsmittel löste und die Lösung auf eine gewisse Temperatur abkühlte, so wurden in vielen Fällen abweichende Resultate erzielt, entweder weil sich die Zusammensetzung, oder endlich die Substanz veränderte. In jeder Berechnung ist ferner das wasserfreie Salz eingeführt worden, weil bisweilen ein und dasselbe Salz mit verschiedenem Wassergehalt auftritt und eine Vergleichung der Löslichkeit zweier gleich zusammengesetzten Salze, wie z. B. Chinin- und Conchininsulfat, oder Chinidin- und Cinchoninchlorhydrat, weit eher möglich ist.

*Salzsaures Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCl + 4 HO [Chinin, HCl + 3 HO], bildet lange asbestartige Prismen, welche an der Luft nicht verwittern, aber das Krystallwasser bei 120° C. leicht abgeben. Bei 10° C. löst sich ein Theil Salz in 39,4 Theilen Wasser.

I. 0,751 Grm. Substanz gaben 0,068 Grm. HO.

II. 0,588 Grm. Substanz gaben 0,0525 Grm. HO und 0,212 AgCl.

| | Berechnung | Versuch I. | Versuch II. |
|---|---|---|---|
| 4 HO | 9,08 | 9,05 | 8,93 |
| Cl | 8,95 | — | 8,92. |

*Dijodwasserstoffsaures Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HJ + 10 HO (Chinin, 2 HJ + 5 HO), wird in schönen Prismen und Blättchen erhalten, wenn man eine schwach erwärmte saure

Chininlösung mit Jodkaliumsolution vermischt. Das Salz verliert eine erhebliche Menge Krystallwasser bei 30 bis 40° C. und wird opak; schnell auf 100° erhitzt schmilzt es in seinem Krystallwasser, das erst bei etwa 120° vollständig entweicht. Setzt man das entwässerte Salz der feuchten Luft aus, so nimmt es alsbald 4 HO wieder auf.

Analysen des lufttrockenen Salzes :

I. 0,905 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,126 Grm. HO.
II. 0,607 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,082 Grm. HO.
III. 0,4645 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,063 Grm. HO.

| | | Versuch | | |
|---|---|---|---|---|
| | Berechnung | I. | II. | III. |
| 10 HO | 13,40 | 13,92 | 13,51 | 13,56. |

Entwässertes Salz :

IV. 0,424 Grm. gaben 0,3445 Grm. AgJ.
V. 0,5245 Grm. gaben 0,4235 Grm. AgJ.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| | $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HJ | IV. | V. |
| 2 J | 43,79 | 43,86 | 43,63. |

*Benzoësaures Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{14}H_6O_4$, durch directe Vereinigung von Chinin und Benzoësäure erhalten, bildet kleine weifse Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und sich bei 10° C. in 373 Theilen Wasser lösen.

Analyse : 0,4325 Grm. Salz gaben 0,313 Grm. Chinin.

| | Berechnet | Versuch |
|---|---|---|
| Chinin | 72,64 | 72,37. |

*Nelkensaures Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{20}H_{12}O_4$, wird durch Auflösen von Chinin und Nelkenöl zusammen in kochendem Spiritus erhalten; aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt alsdann die Verbindung in schönen langen seideglänzenden Prismen. Es löst sich etwas in kochendem Wasser auf, während der ungelöste Theil zu einem Oel schmilzt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Auch aus der erkaltenden wässerigen Lösung scheidet sich der gröfste Theil des ge-

lösten Salzes in kleinen Prismen ab. Von Aether bedarf es bei 10° C. nur 12 Theile zur Lösung.

Das nelkensaure Chinin unterscheidet sich von den anderen Chininsalzen dadurch, dafs es weder durch Ammoniak noch durch Kalilauge zersetzt wird; es löst sich sogar beim Kochen darin etwas auf und krystallisirt dann beim Erkalten. Säuren scheiden die Eugensäure sogleich ab. Bei 110° bildet das Salz eine gelbe geschmolzene Masse und entläfst fortwährend Nelkensäure, die indefs auf solche Weise nicht vollständig entfernt werden kann. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,5785 Grm. Substanz lieferten nach der Zersetzung mit Salzsäure 0,383 Grm. Chinin.

| | $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{20}H_{12}O_4$ | Versuch |
|---|---|---|
| Chinin | 66,39 | 66,20. |

*Oxalsaures Chinin* : a) *Neutrales*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_4H_2O_8 + 12\,HO$, bildet lange, dem Sulfate ähnliche Prismen, welche nach dem Trocknen bei 125° C. bekanntlich die Zusammensetzung : 2 Chinin + $C_4H_2O_8$ haben. Es verwittert sehr leicht und löst sich bei 10° C. in 1030 Theilen Wasser.

Analyse : 0,850 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 125° C. 0,1085 Grm. HO = 12,76 pC., wie die Formel verlangt.

b) *Dioxalat* : $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_4H_2O_8 + 2\,HO$. — Durch Auflösen von neutralem Salze mit dem gleichen Aequivalente Oxalsäure in Wasser wird das Dioxalat erhalten, das sich bei der spontanen Verdunstung der Lösung in kleinen weifsen Prismen abscheidet, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und demselben saure Reaction ertheilend.

0,2605 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 110° C. 0,0105 HO, ferner nach dem Fällen mit Ammoniak u. s. w. oxalsauren Kalk, der 0,081 Grm. schwefelsauren Kalk lieferte.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| 2 HO | 4,16 | 4,03 |
| $C_4O_8$ | 16,66 | 16,48. |

*Bernsteinsaures Chinin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_6O_8 + 16\,HO$, durch directe Vereinigung erhalten, bildet lange weifse Prismen, die sich in kochendem Wasser und Alkohol sehr leicht lösen, während ihre Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur erheblich geringer ist. So lösen bei 10° C. 910 Theile Wasser einen Theil Salz. Wird es aus starkem Alkohol umkrystallisirt oder aus kochendem Wasser, das die äquivalente Menge Bernsteinsäure enthält, so wird es stets von gleicher Zusammensetzung, nämlich mit 16 aq., erhalten.

I. 1,108 Grm. gaben bei 110° 0,1755 Grm. HO, ferner 0,783 Grm. Chinin.

II. 1,037 Grm. verloren bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Exsiccator 0,1625 Grm. HO, bei 110° nichts mehr.

III 0,7065 Grm. gaben 0,112 Grm. HO.

IV. 0,6335 Grm. gaben 0,1005 Grm. HO.

| $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_6O_8 + 16\,HO$ | | Versuch | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | verlangt | I. | II. | III. | IV. |
| 2 Chinin | 71,20 | 70,67 | — | — | — |
| 16 HO | 15,82 | 15,83 | 15,67 | 15,85 | 15,86. |

*Citronensaures Chinin : Zweibasisches*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{12}H_8O_{14} + 14\,HO$ ($2\,Chinin + 2\,HO + C_{12}H_5O_{11} + 11\,HO$), wird entweder durch Sättigen von Chinin mit Citronensäure nach Wittstein's Vorschrift, oder durch Wechselzersetzung von salzsaurem Chinin und citronensaurem Natron, das mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet weifse, meist kleine Prismen, welche sich bei 12° C. in 930 Theilen Wasser lösen. Wittstein fand, dafs sich 1 Theil entwässerten Salzes in 919 Theilen kalten Wassers löse.

I. 0,5005 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0665 Grm. HO und 0,337 Grm. Chinin.

II. 0,528 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 120° getrocknet 0,0705 Grm. HO.

III. 0,3575 Grm. Substanz gaben bei 120° 0,0470 Grm. HO.

| | $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ C_{12}H_8O_{14} + 14\,HO$ berechnet | Versuch I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| 14 HO | 13,04 | 13,28 | 13,35 | 13,14 |
| 2 Chinin | 67,08 | 67,33 | — | — |

*Einbasisches :* $C_{40}H_{24}N_2O_4,\ C_{12}H_8O_{14}$. — Wenn man das zweibasische Salz mit etwas mehr als dem gleichen Aequivalente Citronensäure in kochendem Wasser löst, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das einbasische Salz in kleinen weifsen Prismen. Dieselben lösen sich in kaltem und heifsem Wasser ziemlich schwer, ertheilen demselben stark saure Reaction und enthalten kein Krystallwasser.

*Phosphorsaures Chinin,* $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ PH_3O_8 + 16\,HO$, wurde durch Zersetzung von salzsaurem Chinin mit phosphorsaurem Natron erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Phosphat bildet lange zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich bei 10° C. in 784 Theilen Wasser lösen.

0,623 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,100 Grm. HO, ferner 0,079 Grm. $PMg_2O_7$.

0,472 Grm. Substanz lieferten bei 120° C. 0,078 Grm. HO.

| | $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ PH_3O_8 + 16\,HO$ | Versuch | |
|---|---|---|---|
| 16 HO | 16,17 | 16,05 | 16,52 |
| $PO_5$ | 7,98 | 8,11. | |

*Arsensaures Chinin,* $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ AsH_3O_8 + 16\,HO$, krystallisirt in langen weifsen Prismen, die sich in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer lösen. Es wurde ebenfalls durch Wechselzersetzung erhalten und zwar von Chininchlorhydrat und arsensaurem Kali.

0,541 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 105° C. 0,0835 Grm. HO und 0,096 Grm. $AsMg_2(NH_4)O_8$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| 16 HO | 15,41 | 15,43 |
| $AsO_5$ | 10,59 | 10,64. |

## II. *Chinidin.*

Das eigentliche Chinidin wurde 1847 von L. Winkler entdeckt und später von Leers näher untersucht, welcher dafür die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$ aufstellte. Es findet sich in jeder Calisayarinde in geringer Menge vor und wird defshalb gleichzeitig mit dem Chinin bei der Chininfabrikation erhalten, von dem es aber nur schwierig zu trennen ist, so dafs das käufliche Chinidin meist noch geringe Mengen Chinin enthält. Nach den Mittheilungen von Koch *) wirkt es wie ein Fiebermittel.

Ein Chinidin im Sinne Pasteur's, noch endlich Stenhouse's Chinidin, zwei unter sich verschiedene Alkaloïde, habe ich bis jetzt im käuflichen Chinidin nicht auffinden können. Beide Alkaloïde sind übrigens nicht leicht mit Winkler's Chinidin zu verwechseln, weil dasselbe mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung giebt. Beiläufig bemerkt nenne ich Pasteur's Chinidin *Conchinin*, das auf Brechweinsteinlösung nicht in der Weise einwirkt, wie Stenhouse von seinem Alkaloïde angiebt.

Um vollkommen reines Chinidin darzustellen, fälle ich das chininhaltige Präparat mit Seignettesalzlösung, löse den Niederschlag in Salzsäure und fälle mit einem Ueberschufs von Salmiakgeist. Die so erhaltenen Alkaloïde werden durch Behandlung mit Aether so gut als möglich getrennt, wobei das Chinin so wie ein nicht geringer Theil Chinidin in Lösung übergeht, endlich das Ungelöste, vorzugsweise Chinidin, an Salzsäure gebunden und das neutrale Chinidinchlorhydrat durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das neutrale salzsaure Chinidin bildet daher den Ausgangspunkt meiner Untersuchung über dieses Alkaloïd.

---

*) Archiv der Pharmacie CXLII, 84.

Was nun zunächst die Zusammensetzung des fraglichen Alkaloïdes betrifft, so stellte Pasteur, gestützt auf die Beobachtung, dafs sich das Chinidin (von Pasteur Cinchonidin genannt) unter geeigneten Umständen in Cinchonicin verwandeln könne, die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$ auf, ohne dafür die Analyse zu bringen. Diese Formel ist nun in der That die richtige, denn es gaben :

I. 0,2025 Grm. Substanz 0,577 Grm. $CO_2$ und 0,141 Grm. HO.
II. 0,2110 „ „ 0,6025 „ „ „ 0,148 „ „
III. 0,2400 „ „ 0,6825 „ „ „ 0,170 „ „

| | $C_{40}H_{24}N_2O_2$ | | Versuch I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{40}$ | 240 | 77,92 | 77,71 | 77,87 | 77,56 |
| $H_{24}$ | 24 | 7,79 | 7,73 | 7,79 | 7,87 |
| $N_2$ | 28 | 9,09 | — | — | — |
| $O_2$ | 16 | 5,20 | — | — | — |
| | 308 | 100,00. | | | |

Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in grofsen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten, löst sich bei 10° C. in 76,4 Theilen Aether, 19,7 Theilen 80 procentigem Alkohol und 1680 Theilen Wasser, bei 20° C. in nur 15,3 Theilen 80 procentigem Alkohol. In kochendem Wasser löst es sich etwas leichter als in kaltem. Es schmilzt bei 206,5° C. (corr.) zur farblosen Masse, die bei etwa 190° krystallinisch erstarrt.

Die Salze dieser Base sind zwar schon von Leers zum grofsen Theil dargestellt, aber bei weitem nicht genügend studirt worden. Sie sind fast alle leicht darzustellen entweder durch Sättigen der alkoholischen basischen Lösung mit der betreffenden Säure, oder, wenn das Salz erheblich schwerer löslich ist als das salzsaure, durch Wechselzersetzung des letzteren mit dem betreffenden Natronsalze. Nur die Darstellung des phosphorsauren Chinidins hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

*Salzsaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCl + 2 HO. — Wird seine Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet, so schiefst

es in grofsen, monoklinischen Doppelpyramiden an, welche sich bei 10° C. in 325 Theilen Aether lösen und defshalb leicht von dem salzsauren Cinchonidin *) zu unterscheiden sind, das sich in Aether ziemlich leicht löst. Von Wasser bedarf es zu seiner Lösung bei 10° C. 38,5 Theile, bei 20° C. 20,1 Theil, nach Leers bei 17° C. 27 Theile.

Analysen:

I. 0,4495 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,023 Grm. HO, ferner 0,179 Grm. AgCl.

II. 0,4205 Grm. Substanz gaben 0,0205 Grm. HO und 0,169 Grm. AgCl.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| | Berechnung | I. | II. |
| 2 HO | 4,96 | 5,11 | 4,87 |
| Cl | 9,79 | 9,85 | 9,94. |

Erfolgt die Concentration der Lösung in hoher Temperatur, so scheidet sich endlich das Salz in gelblichen Tropfen ab, die sich in der Kälte nach einiger Zeit in eine strahlig-krystallinische Masse umsetzt. Diese letztere Form, vermuthlich aus dem wasserfreien Salze bestehend, wird auch, wenn gleich in geringem Mafse, beim Abdampfen der Lösung in gelinder Temperatur erhalten.

*Chlorplatinsaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2HCl + 2PtCl_2 + 2HO$. — Die verdünnte heifse wässerige Lösung des mit HCl angesäuerten Chlorhydrates giebt auf Zusatz von $PtCl_2$ erst nach einigen Secunden einen Niederschlag, so zwar, dafs die Mutterlauge nach dem Erkalten, wenn genug Platinchlorid vorhanden war, mit Ammoniak kein Alkaloïd mehr anzeigt. Das Salz ist blafsorangegelb gefärbt, bildet ein krystallinisches Pulver, seltener kleine plattgedrückte Prismen,

*) Das Cinchonidin wurde von Wittstein entdeckt. Es ist nicht, wie Wittstein meint, mit dem Cinchonin, sondern zu dem Chinidin homolog.

löst sich etwas in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser, und enthält zwei Aequivalente Krystallwasser, die es bei 120 bis 130° verliert.

Es gaben :

I. 0,3875 Grm. 0,008 Grm. HO und 0,104 Grm. Pt.

II. 0,599 Grm. 0,0145 Grm. HO.

| | $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ + 2 HO | Versuch I. | Versuch II. |
|---|---|---|---|
| 2 HO | 2,43 | 2,07 | 2,42 |
| 2 Pt | 26,73 | 26,68 | — |

Für das bei 130° getrocknete Salz wurde folgender Gehalt an Platin gefunden : bei

III. 0,899 Grm. Substanz 0,1095 Grm. Pt.

IV. 0,3385 „ „ 0,0925 „ „

| | Berechnet | Versuch III. | Versuch IV. |
|---|---|---|---|
| 2 Pt | 27,40 | 27,44 | 27,32. |

*Chlorgoldsaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 $AuCl_3$. — Durch Fällung des sauren salzsauren Chinidins in verdünnter wässeriger Lösung mit Goldchlorid erhalten, bildet es, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte, eine pulverige, schön gelbe Masse, die bei etwa 100° schmilzt, wobei Zersetzung stattfindet.

0,4195 Grm. im Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0,168 Grm. Gold = 40,04 pC., während die Formel 39,87 pC. verlangt.

*Dijodwasserstoffsaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HJ + 2 HO. — Wird das salzsaure Chinidin in verdünnter Säure gelöst und zu der auf etwa 50° erhitzten Lösung Jodkaliumsolution gebracht, so tritt alsbald eine milchige Trübung ein, bis sich endlich schöne citronengelbe Prismen des neuen Salzes ausscheiden.

I. 0,512 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° 0,0165 HO.

II. 0,5035 Grm. Substanz gaben 0,0160 HO.

| | Berechnet | Versuch I. | Versuch II. |
|---|---|---|---|
| 2 HO | 3,09 | 3,22 | 3,17. |

*Salpetersaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $NHO_6 + 2HO$, krystallisirt in grofsen farblosen Prismen, die gegen 100° unter Wasserverlust zu einer öligen Masse schmelzen. Wird seine wässerige Lösung zu schnell abgedampft, so scheidet es sich ebenfalls ölig ab, setzt sich aber unter Wasser nach einiger Zeit in Krystalle um. Ein Theil des Salzes erfordert zu seiner Lösung bei 10° C. 70,5 Theile Wasser.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

I. 0,379 Grm. gaben bei 110° 0,0182 Grm. HO.
0,4105 Grm. gaben 0,3245 Grm. Chinidin.

II. 0,636 Grm. gaben 0,502 Grm. Chinidin.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $NHO_6 + 2HO$ | | I. | II. |
| Chinidin | 79,17 | 79,05 | 78,93 |
| 2 HO | 4,62 | 4,80 | — |

*Benzoësaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_{14}H_6O_4$, krystallisirt in kurzen weifsen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und sich bei 10° C. in 340 Theilen Wasser lösen.

0,252 Grm. Substanz gaben 0,181 Grm. Chinidin.

| | | Versuch |
|---|---|---|
| $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_{14}H_6O_4$ | | |
| Chinidin | 71,62 | 71,82 |

*Weinsaures Chinidin, neutrales*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_8H_6O_{12} + 4HO$, wird bei einiger Concentration der Lösung als ein weifser krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Seignettesalzlösung völlig unlöslich ist. Kochendes Wasser löst das Salz nur schwierig und scheidet es beim Erkalten in hübschen weifsen Prismen ab. Bei 10° C. sind ferner 1265 Theile Wasser nöthig, um einen Theil Salz zu lösen, so dafs dieses Verhalten benutzt werden kann, das Chinidin vom Cinchonin zu trennen, da das neutrale Cinchonintartrat zu seiner Lösung bei 16° C. 35,6 Theile (für das gewässerte Salz 33 Theile) Wasser braucht.

Das Krystallwasser entweicht bei 100 bis 120° vollständig, wird aber das getrocknete Salz der feuchten Luft exponirt, so nimmt es 4 HO bald wieder auf.

**Analyse des lufttrockenen Salzes :**

I. 0,212 Grm. gaben 0,5135 Grm. $CO_2$ und 0,140 Grm. HO. 0,6853 Grm. gaben 0,0305 Grm. HO bei 120°.

II. 0,6225 Grm. gaben 0,0295 Grm. HO bei 120°.

III. 0,4800 Grm. gaben 0,0235 Grm. HO bei 120°.

IV. 0,3090 Grm. gaben 0,0145 Grm. HO bei 120°.

| | Berechnet | | Versuche I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{88}$ | 528 | 65,83 | 66,05 | — | — | — |
| $H_{56}$ | 58 | 7,22 | 7,38 | — | — | — |
| $N_4$ | 56 | 6,98 | — | — | — | — |
| $O_{20}$ | 160 | 19,97 | — | — | — | — |
| | 802 | 100,00. | | | | |
| 4 HO | 36 | 4,48 | 4,45 | 4,73 | 4,68 | 4,67 |

*Weinsaures Antimonoxyd-Chinidin* habe ich in ähnlicher Weise erhalten, wie früher das Antimonoxyd-Cinchoninsalz*); aber es ist mir ebenfalls nicht möglich gewesen, eine einfache Formel für das in hübschen weifsen Prismen krystallisirende Chinidinsalz abzuleiten. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in soliden Prismen. Alkohol löst es aufserordentlich leicht.

*Schwefelsaures Chinidin. — Monosulfat :* a) *gewässertes* Salz: $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2,\,S_2H_2O_8 + 12\,HO$, krystallisirt in weifsen

*) Diese Annalen CXXII, 240. Das in warzigen Krystallen anschiefsende Cinchoninsalz enthält nicht, wie irrthümlich berichtet wurde, 24,77 pC. HO, sondern 2,47 pC., nach neueren Versuchen 2,62 bis 2,8 pC. und verwittert nicht. Ferner wurden in dem lufttrockenen Salze 46,79 pC. C und 4,80 pC. H gefunden. Weitere Salze des Cinchonins : *dijodwasserstoffsaures Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2,\,2\,HJ + 2\,HO$, goldgelbe Blättchen, verliert das Wasser bei 100°, nimmt es an feuchter Luft wieder auf, gab 3,17 pC. HO und 44,31 pC. J, berechnet 3,09 HO und 43,64 J. *Chlorgoldsaures Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2,\,2\,HCl + AuCl_3$, schweres hellgelbes Pulver, das einige Grad über 100° zur dunkelgelben Masse schmilzt und 39,51 pC. Gold (berechnet 39,87 pC.) lieferte.

Prismen, welche an der Luft bis zu $^1/_2$ Procent Wasser verlieren, den Rest des Krystallwassers aber sehr leicht bei 100° abgeben, sich in Aether nicht, in Wasser indefs leicht lösen, denn bei 12° C. waren 97,5 Theile Wasser nöthig, um einen Theil Salz zu lösen. Nach Kerner beträgt die Löslichkeit bei 15° C. 1 : 98 bis 110.

Analysen der lufttrockenen unverwitterten Substanz :

I. 0,3365 Grm. gaben bei 120° C. 0,0435 Grm. HO, ferner 0,096 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

II. 0,5935 Grm. gaben 0,078 Grm. HO.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| Berechnet | | I. | II. |
| 12 HO | 13,13 | 12,92 | 13,14 |
| $S_2O_6$ | 9,78 | 9,77 | — |

b) *Wasserfreies* : $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$, wurde unter nicht näher bekannten Umständen erhalten. Es bildet, wenn es aus heifsem Wasser umkrystallisirt ist, farblose hübsche Prismen, oder, wenn seine wässerige Lösung bei mäfsiger Temperatur verdunstete, warzenförmige Massen, die nur Spuren von Wasser enthalten.

a) *Prismen*, gaben bei 100° keinen Verlust.

I. 0,3315 Grm. lieferten 0,107 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

b) Warzen.

II. 0,7155 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,237 Grm. $S_2Ba_2O_8$

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| Berechnet | | I. | II. |
| $S_2O_6$ | 11,17 | 11,07 | 11,36 |

Das wasserfreie Salz löst sich zwar in der gleichen Menge Wasser, wie das Salz a, verhält sich indefs doch in mancher Beziehung anders, so dafs es den Anschein nimmt, als wenn in dem Salze ein besonderes Alkaloïd enthalten sei. Führt man z. B. das Alkaloïd an Salzsäure über, so läfst sich aus dem in Prismen krystallisirenden Chlorhydrat leicht wie-

der durch Doppelzersetzung mit Glaubersalz das ursprüngliche wasserfreie Sulfat regeneriren, andererseits durch Ammoniumoxalat ein wasserfreies oxalsaures Chinidin gewinnen. Vermischt man aber die Lösung des wasserfreien Chinidins mit Seignettesalz und stellt sich aus dem weinsauren Alkaloïd das Sulfat dar, so weicht nun dieses in keiner Weise vom Salz a ab, mit anderen Worten: die Modification ist spurlos verschwunden. Aehnliche Verhältnisse mögen wohl auch bei anderen Chinaalkaloïden stattfinden, so dafs sich deren Zahl bei eingehender Untersuchung erheblich verringern dürfte. Vergleichen wir ferner die Zusammensetzung des gewässerten Chinidinsulfates mit der des Betachininsulfates, so ergiebt sich eine aufserordentliche Uebereinstimmung, vielleicht die Identität beider zu erkennen. In der That, van Heyningen stellte sein Alkaloïd nach einem Verfahren dar, das ihm ein Gemenge von Conchinin und Chinidin liefern mufste.

*Disulfat*: $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 10 HO. — Wird das Monosulfat in der gleichen äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht, so krystallisirt endlich das Disulfat in langen farblosen gestreiften Prismen, welche sehr leicht verwittern und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zeigt im reflectirten Lichte blaue Fluorescenz.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. HO bei 120°, ferner 0,169 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

| $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 10 HO | | Versuch |
|---|---|---|
| 10 HO | 18,14 | 18,25 |
| $S_2O_6$ | 16,13 | 16,54 |

*Tetrasulfat*: $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2S_2H_2O_8$ + 4 HO. — Wenn vorstehendes Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und

die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsicoator concentrirt wird, so erhält man endlich nach längerer Zeit kurze solide farblose Prismen, welche sich in kaltem Wasser nur träge lösen, so dafs sie leicht von der übrigen Säure durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden können. In Aether ist es unlöslich, auch nimmt derselbe keine Säure auf, welche demnach mit der Base in chemischer Verbindung ist. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zeigt in reflectirtem Lichte intensiv blaue Fluorescenz.

1,005 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 110° C. 0,0715 Grm. HO.
0,395 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,340 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

| $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2\,S_2H_2O_8$ + 4 HO | | Versuch |
|---|---|---|
| 4 HO | 6,66 | 7,11 |
| $2\,S_2O_6$ | 29,62 | 29,52 |

*Unterschwefligsaures Chinidin* : $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_6$ + 4 HO, wird in dünnen weifsen Prismen erhalten, welche ihr Krystallwasser bei 110° leicht verlieren, aber an feuchter Luft den Verlust binnen kurzer Zeit wieder ergänzen. Bei 10° C. lösen 221 Theile Wasser einen Theil Salz.

0,504 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,023 Grm. HO.
0,3825 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0185 Grm. HO.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_6$ + 4 HO | | I. | II. |
| 4 HO | 4,70 | 4,56 | 4,83 |

*Oxalsaures Chinidin*, neutrales. — Das neutrale Oxalat erscheint wie das Sulfat in zweierlei Gestalt, ja nachdem man das gewöhnliche Chlorhydrat oder das salzsaure Alkaloïd aus dem Sulfate b ohne vorherige Behandlung mit Seignettesalz verwendet.

a) *Gewässertes Salz* : $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_2O_8$ + 12 HO, krystallisirt in langen asbestartigen Prismen, welche in Masse beim Trocknen an der Luft aufserordentlich zusammen-

schrumpfen. Von seinem Krystallwasser verliert es bei gewöhnlicher Temperatur leicht einen geringen Theil, daher die Wasserbestimmungen um etwas zu niedrige Zahlen liefern mufsten. 252 Theile Wasser von 10° C. lösen einen Theil Salz.

Analysen des lufttrockenen Salzes :

I. 0,452 Grm. Substanz gaben bei 110° C. 0,0575 Grm. HO, ferner 0,3415 Grm. Chinidin.

II. 0,633 Grm. Substanz gaben bei 110° C. 0,0815 Grm. HO.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_4H_2O_8 + 12\,HO$ | | I. | II. |
| 12 HO | 13,26 | 12,72 | 12,87 |

b) *Wasserfreies Salz* : $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_4H_2O_8$, bildet kleine weifse Warzen, welche aus concentrisch gruppirten Prismen bestehen, bei 110° kein Wasser verlieren und 10,18 pC. Oxalsäure enthalten, indem 0,5765 Grm. Substanz 0,0815 Grm. kohlensauren Kalk lieferten. Die Formel verlangt 10,19 pC. Oxalsäure.

*Bernsteinsaures Chinidin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_8 + 4\,HO$, wurde durch Sättigen einer alkoholischen Chinidinlösung mit Bernsteinsäure erhalten. Es bildet kleine weifse Prismen, die ihr Krystallwasser im Exsiccator nicht verlieren, es aber bei 100° leicht abgeben, ferner sich bei 10° C. in 582,5 Theilen Wasser lösen.

Analysen :

I. 0,3975 Grm. Substanz gaben bei 110° 0,019 Grm. HO, ferner 0,316 Grm. Chinidin.

II. 0,4115 Grm. Substanz lieferten bei 120° 0,020 Grm. HO.

| | | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_8 + 4\,HO$ | | I. | II. |
| 4 HO | 4,67 | 4,78 | 4,86 |
| 2 Chinidin | 80,00 | 79,49 | — |

*Unterphosphorigsaures Chinidin* schiefst in zarten weifsen Prismen an, welche sich in Wasser erheblich leichter lösen

als die des entsprechenden Chininsalzes. Es läfst sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren.

*Essigsaures Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_4O_4$ + 2 HO. — Wird die in Alkohol gelöste Base mit Essigsäure gesättigt, die Lösung verdampft und das ausgeschiedene Salz in wenig Wasser gelöst, so erhält man das Acetat in kleinen weifsen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich in Wasser, kaltem sowohl als heifsem, sehr leicht lösen. Es enthält die Säure ziemlich lose gebunden, von welcher es aufser dem Krystallwasser eine erhebliche Menge bei 100° verliert, so dafs es sich alsdann nur unvollständig in kaltem Wasser löst.

0,4295 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,341 Grm. Chinidin.

| $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_4O_4$ + 2 HO | | Versuch |
|---|---|---|
| Chinidin | 79,79 | 79,39 |

*Citronensaures Chinidin.* — Wird das essigsaure Chinidin mit zwei Aequivalenten Citronensäure in wenig Wasser gelöst, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration farblose Prismen, vermuthlich das einbasische citronensaure Chinidin, ab, die sich aber bei ihrer Lösung in heifsem Wasser Behufs der Reinigung zersetzen, so dafs alsdann ein Salz krystallisirt, das auf 1 Aequivalent Citronensäure nahezu zwei Aequivalente Chinidin enthält. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man das salzsaure Chinidin mit citronensaurem Natron zersetzt. Es gab 15,39 pC. Krystallwasser bei 120° C. ab, ferner 68,31 pC. Chinidin.

*Ferrocyanwasserstoffsaures Chinidin.* — Löst man irgend ein Chinidinsalz in verdünnter Schwefelsäure, und setzt zu der erwärmten Lösung gelbes Blutlaugensalz hinzu, so entsteht ein dottergelber Niederschlag, welcher aus kugelförmigen Krystallaggregaten besteht. In ziemlich verdünnter Lösung entstehen nicht selten Blättchen, welche in ihrer Erscheinung denen des entsprechenden Cinchoninsalzes voll-

kommen gleich sind, daher die von Bill *) angegebene Reaction auf Cinchonin auch unter geeigneten Verhältnissen auf das Chinidin anzuwenden wäre.

## Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_nH_{2n-2}$;

von *A. Bauer* **).

In der Absicht, das gebromte Diamylen $C_{10}H_{19}Br$ darzustellen, studirte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetznatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$). Die Reaction der Natronlösung auf das genannte Bromür ist sehr energisch und von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet, erstreckte sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, blofs auf ein Molecul Bromwasserstoff des Diamylenbromürs, sondern es werden sofort beide Atome Brom als Bromwasserstoff der Verbindung entzogen und ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ gebildet. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2\,NaHO = 2\,NaBr + 2\,H_2O + C_{10}H_{18},$$

Der neue Kohlenwasserstoff gehört offenbar in die *Acetylenreihe* und steht zum Diamylen in demselben Verhältnifs, in welchem das von Reboul ***) entdeckte Valerylen zum Amylen steht. So wie das Acetylen zur Essigsäure und das Valerylen zur Valeriansäure, so verhält sich der neue Kohlenwasserstoff zur Rutinsäure, und mit Rücksicht auf die letztere,

*) Vgl. auch Séligsohn, Reaction auf Cinchonin und Nachweis desselben im Harne. Medicin. Centralzeitung 1861; 17. Stück, S. 129 bis 132.

**) Auszug aus einer der k. Academie der Wissensch. in Wien am 18. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung, vom Verfasser mitgetheilt.

***) Diese Annalen CXXXI, 238.

durch die folgende Zusammenstellung veranschaulichte Beziehung schlage ich vor, den neuen Kohlenwasserstoff *Rutylen* zu nennen.

| | | |
|---|---|---|
| $C_2H_2O$ | $C_2H_4$ | $C_2H_2$ |
| Acetyl | Aethylen | Acetylen |
| $C_5H_9O$ | $C_5H_{10}$ | $C_5H_8$ |
| Valeryl | Amylen | Valerylen |
| $C_{10}H_{19}O$ | $C_{10}H_{20}$ | $C_{10}H_{16}$ |
| Rutyl | Diamylen | Rutylen |

Uebrigens steht das Rutylen zur Campholsäure seiner Zusammensetzung nach in einer ähnlichen Beziehung, wie das damit homologe *Crotonylen* zur Crotonsäure:

| | |
|---|---|
| $C_4H_6$ | $C_4H_6O_2$ |
| Crotonylen | Crotonsäure |
| $C_{10}H_{18}$ | $C_{10}H_{18}O_2$ |
| Rutylen | Campholsäure. |

Das Rutylen ist dem *Sebaïn* und *Camphin* isomer und scheint namentlich zu dem gleichfalls isomeren *Menthen* in sehr naher Beziehung zu stehen. Es mufs späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu zeigen, ob das Rutylen wirklich nur isomer und nicht etwa identisch mit dem Menthen ist.

Das *Rutylen* ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und von angenehmem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt liegt etwa bei 150° C. Als Dampfdichte wurde die Zahl 4,843 gefunden (berechnet: 4,778). In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Mit Brom verbindet sich dasselbe ganz ähnlich wie Amylen und Diamylen unter lebhafter Temperaturerhöhung und unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von Kohle; wenn jedoch die Einwirkung bei niedriger Temperatur erfolgt, so tritt keine Bromwasserstoffentwickelung ein und es entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{18}Br_2$, das *Rutylenbromid*; diese zersetzt sich sofort bei gewöhnlicher Temperatur und

kann daher durchaus nicht unzersetzt aufbewahrt werden. Es wirkt auf trockenes essigsaures Silberoxyd mit grofser Heftigkeit ein und ebenso wird es von alkoholischer Natronlösung energisch angegriffen. In beiden Fällen entsteht höchst wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Das zu den vorstehenden Untersuchungen nothwendige Diamylen wurde aus Amylen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dafs ich diese Umwandlung von Amylen in Diamylen und noch höhere isomere Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure oder festem Chlorzink schon im Jahre 1861 entdeckt und veröffentlicht *) habe. Herr M. Berthelot jedoch hat später, und zwar im Jahre 1863, in einer Abhandlung **) über polymere Körper genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene publicirt, die ich zwei Jahre früher beschrieben hatte. Ich mufs annehmen, dafs Herrn Berthelot meine Arbeit theilweise unbekannt geblieben ist, und begnüge mich damit, diesen Irrthum hiermit zu berichtigen und meine Priorität zu constatiren.

## Analyse einiger russischer Waizensorten;

von *N. Laskowsky.*

Russische Waizensorten sind im Allgemeinen wenig untersucht worden. Die Analysen von Péligot, Millon und Bibra liefsen aber in denselben einen hohen Stickstoffgehalt

*) Sitzungsbericht der Wiener Academie XLIV, [2] 87. Im Auszug Rep. chim. pure IV, 110 und Ann. d. chim. et d. phys. LXIII, 465.

**) Compt. rend. LVI, 1242 (diese Annalen CXXVIII, 311).

vermuthen. Diese Vermuthung einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen schien nicht uninteressant.

Die landwirthschaftliche Ausstellung von 1864 zu Moskau gab reichliches Material zu einer chemischen Untersuchung russischer Waizensorten; leider mufste ich diese Untersuchung auf Waizensorten aus den centralen, östlichen und südöstlichen Gouvernements beschränken, da der traurigen politischen Verhältnisse halber die südwestlichen und polnischen Gouvernements die Ausstellung gar nicht beschickt hatten.

Bei der chemischen Untersuchung des Waizenkorns begnügte ich mich mit der Bestimmung des Wasser-, Stickstoff- und Fettgehaltes. Ich bediente mich folgender analytischer Methoden: Die Waizenkörner wurden in einer Kaffeemühle zermahlen, darauf in einem Agatmörser fein zerrieben; das so erhaltene Mehl wurde bei 100 bis 110° C. so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrzunehmen war; der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt.

Das völlig trockene Mehl wurde in dem Extractionsapparate von Payen mit kochendem Aether extrahirt, die extrahirte Substanz wieder getrocknet; der Gewichtsverlust wurde als Fett in Rechnung gebracht.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde ein Grm. des trockenen Mehles mit Natronkalk verbrannt, das sich bildende Ammoniak in titrirte Schwefelsäure geleitet und auf mafsanalytischem Wege bestimmt. Aus dem gefundenen Ammoniak ergab die Berechnung den Stickstoffgehalt.

In folgender Tabelle sind die Resultate der chemischen Untersuchung verschiedener Waizensorten zusammengestellt.

| Nr. | Gouvernement | Kreis | | In 100 Th. des lufttrockenen Korns. Wasser. | In 100 Theilen des trockenen Waizens: Stickstoff | Fett |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **A. *Europäisches Rufsland.*** | | | | | |
| 1 | Orenburg | Orenburg | hart | 12,86 | 4,25 | 2,03 |
| 2 | Woronesch | Waluiki | hart | 11,23 | 4,24 | 1,36 |
| 3 | Tambow | Lebedjan | übergehend*) | 10,91 | 3,98 | „ |
| 4 | Charkow | Kupjansk | hart | 11,61 | 3,98 | „ |
| 5 | Kursk | Ischigrow | übergehend | 12,29 | 3,98 | 1,18 |
| 6 | Orenburg | Troizk | übergehend | 10,62 | 3,95 | 1,58 |
| 7 | Kaluga | Peremyschl | übergehend | 11,44 | 3,81 | „ |
| 8 | Orenburg | Kosaken | hart | 10,88 | 3,67 | 1,94 |
| 9 | Samara | Novousensk | hart | 9,97 | 3,66 | 1,93 |
| 10 | Moskau | Swenigorod | mehlig | 13,47 | 3,64 | 1,23 |
| 11 | Wjatka | Kotjelniki | mehlig | 12,77 | 3,63 | „ |
| 12 | Saratow | Kamyschin | übergehend | 10,74 | 3,56 | 2,57 |
| 13 | Kursk | Nowoioskol | hart | 11,00 | 3,56 | „ |
| 14 | Tula | Nowosilek | übergehend | 11,78 | 3,55 | 1,57 |
| 15 | Rjasan | Michailowsk | übergehend | 10,73 | 3,51 | 1,31 |
| 16 | Wjatka | Kotjelniki | übergehend | 12,56 | 3,35 | „ |
| 17 | Taurien | Theodosia | hart | 10,72 | 3,12 | 2,12 |
| 18 | Taurien | Theodosia | hart | 10,97 | 2,80 | „ |
| 19 | Wilno | Troksk | mehlig | 12,36 | 1,95 | 2,23 |
| | | | Mittel | 11,52 | 3,58 | 1,75 |
| | **B. *Kaukasus.*** | | | | | |
| 20 | Eriwan | | hart | 10,10 | 4,30 | „ |
| 21 | Nachitschewan | | mehlig | 12,53 | 3,41 | 1,76 |
| 22 | Imiretien | | hart | 10,49 | 3,35 | 1,97 |
| 23 | Tiflis | | hart | 11,55 | 2,62 | „ |
| | | | Mittel | 11,16 | 3,42 | 1,86 |
| | **C. *Sibirien.*** | | | | | |
| 24 | Tobolsk | | übergehend dem vorigen | 12,27 | 2,75 | 2,00 |
| 25 | Ebendaselbst | | sehr ähnlich | 12,20 | 2,73 | „ |
| | | | Mittel | 12,23 | 2,74 | 2,00 |
| | **Mittel für alle rusischen Waizensorten** | | | 11,52 | 3,24 | 1,78 |

*) Im rusischen Original heifst das Wort halbhart.

Die für den Stickstoffgehalt gefundenen Zahlen sind überraschend hoch, höher als alle bis jetzt gefundenen; der höchste Stickstoffgehalt der von Péligot untersuchten Waizensorten betrug 3,97 pC., bei Bibra nur 3,86 pC. Noch auffallender erscheint aber, dafs der Stickstoffgehalt durchgängig so hoch ist. Alle untersuchten Waizensorten, auf verschiedenem Boden, unter verschiedenen Düngungs- und Culturverhältnissen erwachsen, enthalten viel Eiweifsstoffe, haben eine hohen Stickstoffgehalt. Forscht man nun nach den diesen durchgängig hohen Stickstoffgehalt bedingenden Ursachen, so können dieselben lediglich nur in den, dem osteuropäischen Tieflande eigenen klimatischen Verhältnissen gesucht werden.

Das Klima Rufslands überhaupt, der östlichen und südöstlichen Gouvernements aber insbesondere unterscheidet sich bedeutend von dem des europäischen Westens : niedere Temperatur des Winters, hohe Temperatur des Sommers und Regenmangel sind die Hauptmerkmale des continentalen Klimas des östlichen Europas. Je weiter wir uns von den westlichen Gestaden Europas nach Osten entfernen, desto höher wird die Temperatur des Sommers, desto geringer der jährliche Regenfall.

Sollte nun der hohe Stickstoffgehalt der russischen Waizensorten durch den continentalen Character des Klima's hervorgerufen sein, so müfste aber auch in dem Mafse, wie wir uns vom Westen Europas nach Osten bewegen, wie der continentale Character des Klimas mehr hervortritt, auch der Stickstoffgehalt der producirten Waizensorten sich vermehren : die Waizensorten Englands müfsten dänach weniger Stickstoff enthalten, als die Waizensorten Deutschlands, diese weniger als diejenigen Rufslands.

Das zur endgültigen Entscheidung der Frage über den Einflufs des Klima's auf den Stickstoffgehalt der Waizensorten nöthige analytische Material ist leider sehr spärlich vorhanden;

folgende Tabelle zeigt aber dennoch deutlich, wie in dem Mafse, wie wir uns dem Osten Europas nähern, der Stickstoffgehalt der producirten Waizensorten wächst. Die Heimath der Waizensorten ist in der Tabelle der Reihe nach von Westen nach Osten gestellt:

| Heimath | Mittlerer Gehalt an Stickstoff in 100 Th. trockenen Waizens |
|---|---|
| Schottland (Bibra) | 2,01 |
| Nord- und Mittelfrankreich (Reise) | 2,08 |
| Umgegend von Lille (Millon) | 2,18 |
| Versuchsstation Chemnitz (Siegert) | 2,42 |
| Bayern (Mayer) | 2,20 |
| Eldena (Bibra) *) | 2,18 |
| Mähren: Raitz Blanko (Gohren) | 2,36 |
| Polen (Péligot) | 2,68 |
| Odessa (Millon) | 3,12 |
| Taganrog (Péligot) | 2,54 |
| Rjasan (Bibra) | 2,47 |
| Samara (Bibra) | 3,47 |
| Europäisches Rufsland (Laskowsky) | 3,58 |
| Gouvernement Wilno | 1,95 |
| Centrale Gouvernements **) | 3,57 |
| Süd- und südöstliche Gouvernements ***) | 3,72 |
| Sibirien (Bibra) | 2,65 |
| Tobolsk (Laskowsky) | 2,74. |

Im Gouvernement Tobolsk ist der jährliche Regenfall bedeutender, die Temperatur des Sommers aber niedriger als in den östlichen Gouvernements des europäischen Rufslands. Dort ist der Stickstoffgehalt gleichfalls ein niedriger. Hier bewährt sich also auch der Satz, dafs hohe Temperatur des

---

*) Der niedrige Stickstoffgehalt der Waizensorten aus Eldena erklärt sich durch die maritime Lage Eldena's.

**) Nr. 7, 10, 11, 14, 15, 16 der vorhergehenden Tabelle.

***) Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 13, 17, 18 der vorhergehenden Tabelle. Hätte man Nr. 17 und 18 nicht in Rechnung gebracht, da Theodosia am südlichen Ufer der taurischen Halbinsel eine exceptionelle Lage hat, so wäre der Stickstoffgehalt für die östlichen Gouvernements gleich 3,88 pC.

Sommers und geringer Regenfall hohen Stickstoffgehalt in den producirten Waizensorten bedingen.

Der Stickstoffgehalt des Roggens und der Gerste wächst auch in dem Mafse, wie wir uns dem Osten Europa's nähern; so ist nach Bibra der mittlere Stickstoffgehalt des schottischen Roggens 1,90 pC., der Stickstoffgehalt des deutschen Roggens aber 2,12 pC. Nach Anderson ist der mittlere Stickstoffgehalt von 20 untersuchten lufttrockenen schottischen Gerstensorten gleich 1,42 pC.; die lufttrockenen Gerstensorten Bayerns enthalten nach Mayer 1,72 pC. Stickstoff.

Die russischen Waizensorten enthalten demnach mehr plastische Nährstoffe, als die Waizensorten des europäischen Westens. Der Engländer ist schon von der Natur auf Fleischkost angewiesen, sein Brod enthält weniger Eiweifsstoffe, Pflanzenfleisch, als das Brod anderer europäischer Völker.

Wenn Stickstoffgehalt und Gehalt an Phosphorsäure in der Asche der Getreidekörner in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen, wie aus den Arbeiten Mayer's und Anderer hervorzugehen scheint, so müfsten die an Stickstoff reichen russischen Waizensorten den Boden bedeutend stärker an Phosphorsäure erschöpfen als die in England producirten; nimmt man den Stickstoffgehalt der englischen Waizensorten gleich 2,00 pC. an, den der russischen aber gleich 3,00 pC.; dann würde bei gleicher Ernte der Waizen in England um $^1/_3$ weniger Phosphorsäure dem Boden entziehen als eine Waizenernte in Rufsland. In Rufsland wäre demnach die Düngung mit phosphorsäurehaltigen Düngstoffen noch weit mehr zu empfehlen als an irgend einem anderen Orte in Europa.

# Untersuchungen über die organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

In dem vorhergehenden Jahre sind die Resultate einer in Kolbe's Laboratorium durch A. v. Oefele ausgeführten Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung des Jodäthyls und des Schwefeläthyls bekannt geworden **). Herr v. Oefele hat die Bildung einer sehr merkwürdigen Verbindung kennen gelehrt, welche durch das Zusammentreten dieser beiden Substanzen nach gleichen Atomen zu einem einzigen Molecul entsteht :

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix} = S_2\left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\J\end{matrix}\right.,$$

und deren Zusammensetzung dem Typus $S_2X_4$ entspricht, welcher bezüglich der Verbindungen des Schwefels, wenn nicht das Maximum der Sättigung, doch das Maximum der Stabilität repräsentirt. — Läfst man Silberoxyd auf die vorhergehende Verbindung einwirken, so tauscht dieselbe ihren Jodgehalt gegen eine äquivalente Menge Sauerstoff aus, um die Verbindung $S_2(C_4H_5)_2O$ zu bilden, deren ungemein stark alkalische Eigenschaften ganz denen des Kali's und des Natrons vergleichbar sind. — Die Gruppe $S_2(C_4H_5)_2$, welche nicht gesättigt ist, hat ein Mol. eines einfachen Körpers : Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w., zu fixiren, um in die Gruppirung $S_2X_4$ überzugehen, und verhält sich auf diese Art wie ein wahres Radical. — Wendet man an der Stelle des Silberoxydes ein Silbersalz an, so entstehen wahre salzartige Verbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die all-

*) Compt. rend. LX, 620.

**) Vgl. diese Annalen CXXXII, 82.

gemeine Formel $S_2(C_4H_5)_3O.A$ ausdrücken läfst, wo A eine Säure bedeutet.

Die in der Untersuchung des Herrn v. Oefele mitgetheilten Resultate gewinnen ein grofses Interesse durch die Verallgemeinerung, welche man ihnen geben kann. Es ist durch die wichtigen Untersuchungen Wöhler's bekannt, dafs Telluräthyl $Te_2Ae_2$, welches dem Schwefeläthyl entspricht, als ein wahres Radical betrachtet werden kann, das fähig ist sich mit 2 Mol. eines einfachen Körpers zu vereinigen, um Verbindungen von der Gruppirung $Te_2X_4$ entstehen zu lassen, welcher die tellurige Säure entspricht. — Die Verbindung $Te_2Ae_2O_2$, welche aus der Fixirung von 2 Aeq. Sauerstoff durch das Telluräthyl resultirt und welche auf diese Gruppirung bezogen werden kann, besitzt nach Wöhler basische Eigenschaften und bildet Salze, indem sie sich mit 2 Aeq. Säure vereinigt.

Aus den einerseits von Wöhler, andererseits von Herrn v. Oefele beobachteten Thatsachen liefs sich schliefsen, dafs $S_2Me_2$, $S_2Ae_2$, $S_2Pr_2$ u. s. w. fähig seien, sich sowohl mit 2 Aeq. Chlor, Brom, Sauerstoff u. s. w. zu Verbindungen von der Gruppirung $S_2X_4$ zu vereinigen, als auch mit den Atomgruppen BrH, JH, MeBr, MeJ, AeBr, AeJ u. s. w. zur Bildung von Verbindungen von ähnlicher Gruppirung; und dafs ebenso $Te_2Me_2$, $Te_2Ae_2$ u. s. w. sich vereinigen müfsten mit MeBr, MeJ, AeBr, AeJ u. s. w., um Verbindungen zu bilden, die der Atomgruppirung $Te_2X_4$ entsprechen. — Diese Schlufsfolgerungen sind durch die Erfahrung vollständig bestätigt worden.

Von dieser Ansicht ausgehend hatte ich geglaubt, durch die Zusammenfügung von Mercaptan und Jodäthyl, oder von Schwefeläthyl und Jodwasserstoff müsse sich der Körper $S_2\left\{\begin{matrix}Ae_2\\H\\J\end{matrix}\right.$ darstellen lassen, der sich als die Jodverbindung eines

neuen Radicals $S_2 \left\{ \begin{matrix} Ae_2 \\ H \end{matrix} \right.$ betrachten liefse. Aber die Einwirkung findet nicht in dieser Art statt, sondern im ersten Falle scheidet sich Jodwasserstoff aus, und im zweiten Falle entsteht Mercaptan unter gleichzeitiger Bildung von Triäthylsulfin, welches, wie wir oben gesehen haben, das Product der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl und Schwefeläthyl ist.

Das Bromäthyl wirkt auf das Schwefeläthyl in derselben Weise wie das Jodäthyl ein, nur langsamer; man erhält eine in schönen Nadeln krystallisirende aber sehr zerfliefsliche Verbindung. — Als Chloräthyl 60 Stunden lang mit Schwefeläthyl in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt wurde, bildeten sich nur Spuren der Chlorverbindung von Triäthylsulfin.

Wird endlich Jodmethyl oder Jodamyl mit Schwefeläthyl in geschlossenen Gefäfsen im Wasserbad erhitzt, so entstehen Verbindungen von ähnlicher Constitution wie die Jodverbindung des Triäthylsulfins, in welchen aber 1 Aeq. Aethyl sich durch 1 Aeq. Methyl oder Amyl ersetzt findet. Würde man die Jodverbindungen anderer Alkoholradicale anwenden, so würden sich ohne Zweifel entsprechend zusammengesetzte Verbindungen bilden.

Nach der so engen Analogie, welche die correspondirenden Glieder der grofsen Familie der Alkohole unter einander zeigen, liefs sich erwarten, dafs das Schwefelmethyl sich eben so wie das Schwefeläthyl verhalten und bei der gröfseren Einfachheit seiner Zusammensetzung noch schärfere Resultate geben werde; und die Erfahrung hat diese Erwartung vollkommen bestätigt.

Bringt man in eine Glasröhre 15 bis 20 Cubikcentimeter Schwefelmethyl und etwa das halbe Volum an destillirtem Wasser und läfst dann dieser Flüssigkeit mittelst eines aus-

gezogenen Glasrohrs Brom tropfenweise zutreten, so verschwindet die Farbe des letzteren beim Schütteln rasch, während man zugleich eine ziemlich lebhafte Reaction wahrnimmt. Hält man mit dem Zusatz von Brom ein, wenn dasselbe nicht mehr entfärbt wird, so erhält man eine röthlichgelbe krystallinische Masse, welche durch einige Tropfen Schwefelmethyl vollkommen entfärbt wird. Dieses Product ist leicht löslich in Wasser, zerfliefslich, und giebt eine farblose Lösung, die unter den Recipienten der Luftpumpe neben ein Schwefelsäure enthaltendes Gefäfs gestellt schöne bernsteingelbe, durchsichtige und stark glänzende Octaëder liefert, welchen nach der Analyse die Formel $S_2\left\{\begin{matrix}Me_2\\Br_2\end{matrix}\right.$ zukommt. Feuchtes Silberoxyd zersetzt diese Verbindung unter Bildung des entsprechenden Oxydes $S_2\left\{\begin{matrix}Me_2\\O_2\end{matrix}\right.$, welches sich gegen Reagenspapiere ganz neutral verhält.

Das Jodmethyl wirkt auf das Schwefelmethyl kräftig ein. Die Einwirkung geht schon in der Kälte im Verlauf einiger Stunden vollständig vor sich und man erhält eine weifse Krystallmasse, die sich in kaltem Wasser in ziemlicher und in siedendem Wasser in grofser Menge löst, und die sich bei langsamem Verdunsten der Lösung in Form schöner Prismen ausscheidet. Die Zusammensetzung derselben ist $S_2\left\{\begin{matrix}Me_3\\J\end{matrix}\right.$. Frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt die Lösung dieser Jodverbindung unter Ausscheidung von Jodsilber und Bildung des entsprechenden Oxydes $S_2\left\{\begin{matrix}Me_3\\O\end{matrix}\right.$, welches ungemein starke alkalische Eigenschaften besitzt. Die mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirte Lösung dieses Oxydes giebt bei dem Verdunsten farblose zerfliefsliche Prismen, deren Lösung mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag giebt; bei der Behandlung mit siedendem Wasser wird dieser Nieder-

schlag gelöst und bei langsamem Erkalten der Lösung krystallisiren schöne orangefarbene Prismen, deren Zusammensetzung durch die Formel $S_2\left\{\begin{matrix}Me\\MeCl,\ PtCl_2\\Me\end{matrix}\right.$ ausgedrückt wird; Goldchlorid und Quecksilberchlorid geben ähnliche, gleichfalls deutlich krystallisirende Producte. — Wird jene Jodverbindung mit irgend einem Silbersalze behandelt, so entstehen entsprechende Verbindungen, die immer sehr deutlich krystallisiren aber fast stets zerfliefslich sind.

Läfst man Jodäthyl auf Schwefelmethyl einwirken, so gehen ähnliche Erscheinungen wie die eben beschriebenen vor sich, und man erhält die Verbindung $S_2\left\{\begin{matrix}Me_2\\Ae\\J\end{matrix}\right.$, welche durch analoge Umsetzungen, wie sie in dem Vorstehenden angegeben wurden, ein Oxyd, eine Chlorverbindung, ein Platindoppelsalz und gut bestimmte andere Salze liefert.

Bringt man nun Jodmethyl und Tellurmethyl zusammen, so zeigt sich eine viel heftigere Einwirkung als bei Anwendung von Schwefelmethyl, und bald vereinigen sich die beiden Flüssigkeiten zu einer krystallinischen Masse, welche in Wasser sehr wenig löslich ist aber sich ziemlich gut in Alkohol löst. Bei Einwirkung von Silberoxyd auf diese Verbindung entsteht aufser Jodsilber ein stark alkalisches Product. Wird dieses mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid behandelt, so erhält man ein schönes orangefarbenes krystallisirtes Product, welches mit dem von dem Schwefelmethyl gelieferten vollkommen isomorph ist und dessen Zusammensetzung durch die Formel $Te_2\left\{\begin{matrix}Me\\MeCl,\ PtCl_2\\Me\end{matrix}\right.$ ausgedrückt ist. — Das Telluräthyl giebt bei Behandlung mit Jodäthyl ähnliche Resultate. Und das Gleiche gilt für das Selenmethyl und das Selenäthyl bezüglich ihres Verhaltens zu Jodmethyl und Jodäthyl.

Man sieht also, dafs das auf die Sättigung bezügliche Gesetz, welches ich in meiner grofsen Arbeit über die metallhaltigen organischen Radicale festzustellen bemüht war, auch hier die vollständigste Bestätigung findet. Da die von den verschiedenen Alkoholen sich ableitenden Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen, in welchen der Schwefel und die ihm analogen Elemente nicht gesättigt sind, $R_2$ oder RR, aufnehmen können, um sich zu Verbindungen von der Form $S_2X_4$, $Se_2X_4$, $Te_2X_4$ umzuwandeln, werden sie hierdurch fähig, unter Umständen, wo die Aufnahme dieser Elemente vor sich gehen kann, sich nach Art der wahren Radicale zu verhalten.

Das Bromäthylen, das gebromte Propylen, das Bromoform und mehrere andere ähnliche Substanzen wirken in geschlossenen Gefäfsen im Wasserbad auf das Schwefelmethyl unter Bildung krystallisirbarer, in Wasser löslicher Verbindungen ein, und die letzteren werden durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd zu stark alkalischen Producten, welche mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid sehr gut krystallisirende Verbindungen geben. Die Resultate der hierauf bezüglichen Untersuchungen werde ich bald mittheilen.

## Ueber einige Umwandlungen des Dichlorglycids (zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers) und die Ueberführung desselben in Allylen;

von *W. Pfeffer* und *Rud. Fittig.*

In Gemeinschaft mit Borsche hat der Eine von uns vor Kurzem *) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf

*) Diese Annalen CXXXIII, 111.

Dichloraceton das *Dichloracetonchlorid* $C_3H_4Cl_4$ erhalten, welches seiner Zusammensetzung nach als das Chlorid eines vieratomigen Kohlenwasserstoffs $C_3H_4$ betrachtet werden konnte. Da nun in der That metallisches Natrium daraus einen Kohlenwasserstoff von dieser Zusammensetzung in Freiheit setzte und dieser sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem Allylen erwies, so waren wir geneigt, das Dichloracetonchlorid für das wirkliche Tetrachlorid des Allylens zu halten. Unsere Kenntnisse sind aber in Bezug auf das Verhalten isomerischer Verbindungen augenblicklich noch zu beschränkt, um einen derartigen Schlufs als gerechtfertigt erscheinen zu lassen, ja die wenigen bis jetzt angestellten Versuche — namentlich die Thatsache, dafs die verschiedenen Chlorbenzoësäuren mit Natriumamalgam stets dieselbe Benzoësäure liefern — sprechen im Gegentheil dafür, dafs bei der Umwandlung von complicirter zusammengesetzten isomeren Verbindungen in einfachere die Verschiedenheiten mehr und mehr und zuletzt so vollständig verschwinden, dafs mit unseren augenblicklichen Hülfsmitteln kein Unterschied mehr wahrzunehmen ist und die Substanzen für identisch gehalten werden müssen. Es blieb daher noch die Frage zu entscheiden, ob Verbindungen, welche mit dem Dichloracetonchlorid nur isomerisch sind, bei gleicher Behandlung mit metallischem Natrium ebenfalls wirkliches Allylen oder einen damit nur isomerischen Kohlenwasserstoff liefern würden. Seitdem von Caventou die Verschiedenheit des Hexoylens von dem gleich zusammengesetzten Diallyl bewiesen worden ist, hat die Isomerie in der Reihe dieser einfachen Kohlenwasserstoffe nichts Auffälliges mehr.

Als Ausgangspunkt für diese Untersuchung wählten wir das von Reboul zuerst dargestellte Dichorglycid (zweifachchlorwasserstoffsauren Glycidäther) $C_3H_4Cl_2$.

### 1. *Darstellung des Dichlorglycids.*

In das Gemisch von entwässertem Glycerin mit Eisessig wurde, wie Reboul*) es vorschreibt, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dabei fortwährend im Wasserbade erwärmt. Die Isolirung und Reindarstellung des Dichlorhydrins schien uns überflüssig zu sein. Wir trennten defshalb von der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit nur den unter 130° siedenden Theil durch langsames Abdestilliren und schüttelten das Zurückbleibende mit Wasser und kohlensaurem Natron. Das sich dabei abscheidende Oel, ein Gemenge von Dichlorhydrin mit Monochlorhydrin, Acetochlorhydrin u. s. w. wurde mit Chlorcalcium sorgfältig entwässert und dann mit etwas mehr als der für Dichlorhydrin berechneten Menge Phosphorchlorid vorsichtig (tropfenweise) zusammengebracht. Die Reaction, welche anfangs sehr heftig war, wurde schliefslich durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt und das erhaltene Product zur Entfernung des Phosphoroxychlorids, Chloracetyls u. s. w. mit Wasser gewaschen. Das dabei zurückbleibende Oel war nahezu reines Trichlorhydrin. Nach wenigen Destillationen siedete die bei weitem gröfseste Menge constant bei 158°. Die Ueberführung des Trichlorhydrins in Dichlorglycid geschah nach der Vorschrift von Reboul; nur fanden wir es practisch, statt des Kalihydrats das jetzt allgemein im Handel vorkommende Natronhydrat anzuwenden und etwas mehr als die berechnete Menge in erbsengrofsen Stücken in das Trichlorhydrin einzutragen. Die Reaction ist bei Weitem nicht so stürmisch und man erhält viel weniger Nebenproducte, als bei der Anwendung von Kalihydrat, obgleich sich auch bei Benutzung von Natronhydrat stets eine kleine Menge von niedriger siedender, stark

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 218.

nach Acroleïn riechender Flüssigkeit bildet. Durch drei- bis viermalige fractionirte Destillation des entwässerten Oeles erhält man eine beträchtliche Quantität von vollständig reinem, constant siedendem Dichlorglycid.

2. *Einwirkung von Chlorgas auf Dichlorglycid.*

Nach Reboul besitzt das Dichlorglycid, und eben so die analog zusammengesetzte Bromverbindung, die Fähigkeit, sich direct mit zwei Atomen Brom zu verbinden. Es stand defshalb zu erwarten, dafs es auch mit zwei Atomen Chlor sich ohne Austritt von Wasserstoff vereinigen und eine Verbindung liefern würde, welche dem Dichloracetonchlorid gleich zusammengesetzt ist. Der Versuch hat diese Vermuthung vollständig bestätigt. Das Dichlorglycid verschluckt trockenes Chlorgas mit grofser Begierde, unter Freiwerden von Wärme und ohne Abgabe von Salzsäure. Erst wenn das Chlorgas anfängt unabsorbirt durch die Flüssigkeit hindurchzugehen, entweicht mit diesem auch etwas Salzsäure. Unterbricht man jetzt das Einleiten und unterwirft das erhaltene Product der Destillation, so geht es fast vollständig zwischen 160 und 170° über, dann steigt das Thermometer rasch bis 200°, es destillirt noch eine geringe Menge Flüssigkeit über und etwas Kohle scheidet sich ab. Aus dem zwischen 160 und 170° aufgefangenen Destillat läfst sich durch wiederholte Destillation sehr leicht eine beträchtliche Quantität eines bei 164° constant siedenden Liquidums erhalten. Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C_3H_4Cl_4$.

I. 0,2227 Grm. gaben, mit Kalk verbrannt, 0,702 Grm. Chlorsilber = 0,173665 Grm. Cl.

II. 0,2149 Grm. gaben 0,1565 Grm. Kohlensäure = 0,042681 Grm. C und 0,0426 Grm. Wasser = 0,004733 Grm. H.

III. 0,2614 Grm. gaben 0,1924 Grm. Kohlensäure = 0,052745 Grm. C und 0,0586 Grm. Wasser = 0,006511 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_3$ | 36 | 19,78 | — | 19,86 | 20,17 |
| $H_4$ | 4 | 2,20 | — | 2,20 | 2,49 |
| $Cl_4$ | 142 | 78,02 | 77,98 | — | — |
| | 182 | 100,00. | | | |

Das *Tetrachlorglycid*, wie wir diese Verbindung nennen wollen, ist ein farbloses, wasserklares Liquidum von eigenthümlichem, durchdringendem, ätherartigem Geruch. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich, siedet constant und ohne Zersetzung bei 164° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,496. Mit dem Dichloracetonchlorid und dem Dichlorpropylenchlorür ist es nur isomerisch, nicht identisch, denn ersteres siedet bei 153° und letzteres nach Cahours'*) Angabe bei 195 bis 200°.

### 3. *Verhalten des Tetrachlorglycids gegen Alkalien.*

In seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali gleicht das Tetrachlorglycid den beiden vorhin erwähnten isomeren Verbindungen, indem es unter Verlust von einem Molecul Salzsäure in ein Chlorür $C_3H_3Cl_3$ übergeht. Trägt man in die alkoholische Lösung des Tetrachlorglycids die berechnete Menge Kalihydrat in kleinen Portionen ein, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Einwirkung statt, die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr, dafs der Alkohol in's Sieden kommt, und unter Bräunung scheidet sich eine grofse Menge Chlorkalium ab. Um die Reaction zu Ende zu führen erwärmten wir noch einige Zeit am umgekehrten Liebig'schen Kühler, destillirten dann die gröfste Menge des Alkohols ab und versetzten den Rückstand mit Wasser. Das abgeschiedene Oel lieferte nach dem Trocknen mit Chlor-

*) Compt. rend. XXXI, 291.

calcium und wenigen Destillationen ein bei 142° constant siedendes Product.

Dieselbe Verbindung erhielten wir, als wir das Tetrachlorglycid mit 4 Mol. Natriumäthylat zusammenbrachten und nachdem die bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction vorüber war, in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit im Wasserbade erhitzten. Wir unternahmen diesen Versuch in der Hoffnung, Verbindungen zu erhalten, in denen das Chlor des Tetrachlorglycids ganz oder theilweise durch $C_2H_5O$ ersetzt wäre. Als wir aber nach beendigter Einwirkung den Röhreninhalt in Wasser gossen, schied sich ein etwas gefärbtes Oel ab, welches nach dem Trocknen sofort vollständig bei 142° überging und identisch mit dem durch alkoholisches Kali erhaltenen war. Die Analyse III ist mit diesem Producte ausgeführt.

I. 0,2077 Grm. gaben 0,6142 Grm. Chlorsilber = 0,151944 Grm. Cl.

II. 0,2061 Grm. gaben 0,1906 Grm. Kohlensäure = 0,05127 Grm. C und 0,0512 Grm. Wasser = 0,00569 Grm. H.

III. 0,2221 Grm. gaben 0,201 Grm. Kohlensäure = 0,054818 Grm. C und 0,0467 Grm. Wasser = 0,005188 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_3$ | 36 | 24,74 | — | 25,00 | 24,68 |
| $H_3$ | 3 | 2,07 | — | 2,75 | 2,38 |
| $Cl_3$ | 106,5 | 73,19 | 73,15 | — | — |
| | 145,5 | 100,00. | | | |

Diese Verbindung kann als Dichlorglycid betrachtet werden, in welchem ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist, $C_3H_3Cl$, $Cl_2$. Sie ist ein farbloses Oel von angenehm ätherartigem Geruch und brennend heifsem Geschmack; in Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Ihr Siedepunkt liegt bei 142° und ihr spec. Gewicht wurde bei 20° = 1,414 gefunden. Das gechlorte Chlorglycid ist ver-

schieden von dem gleich zusammengesetzten Isotrichlorpropylen, dessen Siedepunkt 27° niedriger liegt.

Die Verschiedenheit des Tetrachlorglycids vom Dichloracetonchlorid zeigt sich besonders deutlich im Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak. Während der letzteren Verbindung nur ein Molecul Chlorwasserstoff entzogen und dasselbe Product, wie durch alkoholisches Kali erzeugt wird, auf welches das Ammoniak nicht weiter einwirkt, geht beim Tetrachlorglycid die Zersetzung weiter und es entsteht eine chlorhaltige organische Base. Wir erhitzten das Tetrachlorglycid mit überschüssigem, ganz gesättigtem alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren, anfänglich im Wasserbade und zuletzt noch einige Stunden im Luftbade bei 120°, schütteten dann den Röhreninhalt, der noch freies Ammoniak enthielt, in einen Kolben und entfernten das Ammoniak und einen grofsen Theil des Alkohols durch Destillation im Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstande schied sich ein Oel ab, welches sich in Salzsäure leicht auflöste. Die durch ein nasses Filtrum von einer Spur ungelöst gebliebenen Oeles getrennte salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging die freie Base als ein schweres farbloses Liquidum über, welches für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte.

I. 0,311 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Base gaben 0,3477 Grm. Kohlensäure = 0,094827 Grm. C und 0,0858 Grm. Wasser = 0,009533 Grm. H.

II. 0,103 Grm. gaben 0,253 Grm. Chlorsilber = 0,062588 Grm. Cl.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_6H_7Cl_4N$ :

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_6$ | 72 | 30,64 | 30,49 | — |
| $H_7$ | 7 | 2,98 | 3,06 | — |
| $Cl_4$ | 142 | 60,42 | — | 60,76 |
| N | 14 | 5,96 | — | — |
| | 235 | 100,00. | | |

Die Zersetzung des Tetrachlorglycids findet demnach so statt, dafs zuerst das Ammoniak Chlorwasserstoff wegnimmt und gechlortes Dichlorglycid bildet, von dem dann zwei Molecule sich mit drei Moleculen Ammoniak zu der neuen Base und Salmiak umsetzen, wie es folgende Gleichungen zeigen :

1) $C_3H_4Cl_4 + NH_3 = C_3H_3Cl_3 + NH_4Cl$;

2) $2\,C_3H_3Cl_3 + 3\,NH_3 = C_6H_7Cl_4N + 2\,NH_4Cl$.

Diese Base, deren rationelle Formel offenbar $N\begin{cases}C_3H_3Cl_2\\C_3H_3Cl_2\\H\end{cases}$ ist und welche wir defshalb *vierfach-gechlortes Diallylamin* nennen wollen, steht in sehr naher Beziehung zu Simpson's „*Dibromallylamin*“ $N\begin{cases}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{cases}$ *), dessen Bildung aus dem Tribromallyl dieser Chemiker durch die beiden, den obigen völlig analogen Gleichungen :

$$C_3H_5Br_3 + NH_3 = C_3H_4Br_2 + NH_4Br$$

$$2\,C_3H_4Br_2 + 3\,NH_3 = N\begin{cases}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{cases} + 2\,NH_4Br,$$

erklärt, und welches nach Reboul **) auch bei der Zersetzung des Dibromglycids (zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäthers) mit alkoholischem Ammoniak entsteht.

Das vierfach-gechlorte Diallylamin ist frisch gefällt oder mit Wasserdämpfen überdestillirt ein völlig farbloses Liquidum, färbt sich aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure. Beim Versuch es zu destilliren stieg das Thermometer rasch über 200° und unter Abscheidung von Kohle traten Dämpfe von Salzsäure und Salmiak auf. Es reagirt stark alkalisch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Säuren leicht löslich und wird aus den Lösungen seiner Salze durch

*) Diese Annalen CIX, 363.

**) Diese Annalen Supplementbd. I, 232.

die Alkalien, auch durch Ammoniak, in weifsen Flocken gefällt, die sehr bald zu einer Flüssigkeit sich vereinigen.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* dieser Base $(C_3H_3Cl_2)_2HN$, HCl erhält man leicht durch Auflösen der mit Wasserdämpfen überdestillirten farblosen Base in Salzsäure, Verdunsten und Umkrystallisiren des trockenen Rückstandes aus Alkohol. Es bildet feine weifse Nadeln, die in Wasser und Alkohol, auch in absolutem, leicht löslich sind.

I. 0,2125 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2092 Grm. Kohlensäure = 0,05705 Grm. C und 0,0617 Grm. Wasser = 0,00685 Grm. H.

II. 0,1839 Grm. gaben 0,1788 Grm. Kohlensäure = 0,048762 Grm. C und 0,063 Grm. Wasser = 0,007 Grm. H.

III. 0,1816 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 0,4749 Grm. Chlorsilber = 0,11748 Grm. Cl.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_6$ | 72 | 26,52 | 26,80 | 26,51 | — |
| $H_8$ | 8 | 2,95 | 3,22 | 3,80 | — |
| $Cl_5$ | 177,5 | 65,37 | — | — | 64,69 |
| N | 14 | 5,16 | — | — | — |
| | 271,5 | 100,00. | | | |

IV. 0,2062 Grm. gaben in Wasser gelöst und mit Silberlösung gefällt 0,1139 Grm. Chlorsilber = 0,028971 Grm. ClH.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| | | | IV. |
| $C_6H_7Cl_4N$ | 235 | 86,56 | — |
| HCl | 36,5 | 13,44 | 14,04 |
| | 271,5 | 100,00. | |

Mischt man die concentrirte warme Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten ein Platindoppelsalz in sehr schönen, sternförmig vereinigten kleinen Prismen von carmoisinrother Farbe aus, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich ist. Es wurde mit Aether gewaschen und bei 100°

getrocknet, wobei das Salz indefs sich etwas zersetzte. Es nahm eine dunklere Farbe an und löste sich nachher nicht mehr klar in Wasser auf. Defshalb wurde der Platingehalt auch etwas zu hoch gefunden.

0,1178 Grm. gaben 0,028 Grm. = 23,77 pC. Pt. Die Formel $(C_3H_3Cl_2)_2HN$, HCl, $PtCl_2$ verlangt 22,37 pC. Pt.

Das *schwefelsaure Salz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Es ist aufserordentlich leicht löslich in Wasser.

Das *saure oxalsaure Salz*, $(C_3H_3Cl_2)_2HN$, $C_2H_2O_4$, bildet sich augenblicklich beim Zusammenbringen einer heifsen Lösung von Oxalsäure mit der Base. Es ist in Wasser, selbst in siedendem sehr schwer löslich; auch in kaltem Alkohol löst es sich sehr wenig, leichter in heifsem. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es in kleinen weifsen Blättchen.

I. 0,2249 Grm. gaben 0,2470 Grm. Kohlensäure = 0,067362 Grm. C und 0,0598 Grm. Wasser = 0,006644 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 29,54 | 29,50 |
| $H_9$ | 9 | 2,77 | 2,95 |
| $Cl_4$ | 142 | 43,69 | — |
| N | 14 | 4,31 | — |
| $O_4$ | 64 | 19,69 | — |
| | 325 | 100,00. | |

II. 0,2486 Grm. gaben mit Chlorcalcium gefällt 0,1053 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,06968 Grm. Oxalsäure.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_6H_7Cl_4N$ | 235 | 72,31 | — |
| $C_2H_2O_4$ | 90 | 27,69 | 28,03 |
| | 325 | 100,00. | |

4. *Verhalten des Tetra- und Dichlorglycids gegen Natrium.*

Metallisches Natrium wirkt auf das Tetrachlorglycid eben so heftig, wie auf das isomere Dichloracetonchlorid ein. Unter starker Erwärmung tritt eine immer stürmischer wer-

dende Gasentwickelung auf, die mit Feuererscheinung und Zerschmetterung des Gefäfses endigt. Um die Einwirkung zu mäfsigen, verfuhren wir in derselben Weise, wie bei den Versuchen mit dem Dichloracetonchlorid; wir verdünnten das Tetrachlorglycid mit dem 4- bis 5fachen Volumen der bei 100 bis 120° siedenden Kohlenwasserstoffe des käuflichen Benzols, die vorher durch wiederholte Destillation über metallisches Natrium vollständig gereinigt und entwässert waren, und brachten in dieses Gemisch etwas mehr, als die berechnete Menge Natrium in kleinen dünnen Stückchen. In der Kälte wirkt das Natrium auf ein solches Gemisch nicht, oder doch nur äufserst langsam ein; bei gelindem Erwärmen tritt Gasentwickelung ein, die nun von selbst fortschreitet und von Zeit zu Zeit durch Abkühlen des Gefäfses, am Besten mit nassen Tüchern, gemäfsigt werden mufs. Man kann auf diese Weise die Zersetzung ganz regelmäfsig zu Ende führen, aber der Versuch erfordert die gröfste Aufmerksamkeit, denn versäumt man das rechtzeitige Abkühlen, so erhitzt sich die Masse derartig, dafs man die Reaction nicht wieder in seine Gewalt bekommt und unfehlbar Explosion eintritt. Da uns Versuche gezeigt hatten, dafs das Gas in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung den für das Allylen so characteristischen zeisiggelben Niederschlag gab, leiteten wir es ebenso, wie bei den früheren Versuchen, zuerst durch einen aufwärts gerichteten Kühler und dann direct in einen Brom enthaltenden Liebig'schen Kugelapparat. Das auf diese Weise erhaltene Bromür zeigte nach dem Reinigen und Trocknen aber nicht den constanten Siedepunkt des Allylendibromürs (130 bis 131°), sondern fing erst bei 137° an zu sieden und destillirte zwischen 137 und 142° vollständig über. Durch wiederholte Destillation änderte sich der Siedepunkt nicht. Es wurde defshalb analysirt.

I. 0,2128 Grm. gaben 0,140 Grm. Kohlensäure = 0,038183 Grm. C und 0,0543 Grm. Wasser = 0,006033 Grm. H.

II. 0,2686 Grm. gaben 0,1721 Grm. Kohlensäure = 0,046936 Grm. C und 0,0625 Grm. Wasser = 0,006944 Grm. H.

III. 0,2097 Grm. gaben 0,3953 Grm. Bromsilber = 0,168212 Grm. Br.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_3$ | 36 | 18,00 | 17,94 | 17,44 | — |
| $H_4$ | 4 | 2,00 | 2,83 | 2,58 | — |
| $Br_2$ | 160 | 80,00 | — | — | 80,21 |
| | 200 | 100,00. | | | |

Diese Verbindung hatte demnach trotz ihres abweichenden Siedepunktes nahezu die Zusammensetzung des Allylendibromürs, und diefs führte uns zu der Vermuthung, dafs das aus dem Tetrachlorglycid entwickelte Allylen nur isomerisch mit dem von Sawitsch sein könnte. Zur Entscheidung dieser Frage wurde bei einem neuen Versuche das Gas in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet. Jede Blase erzeugte den characteristischen gelben Niederschlag, der gesammelt und getrocknet in keiner Weise vom Allylenkupfer verschieden war. Wir machten daraus den Kohlenwasserstoff durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure frei, leiteten ihn in Brom und erhielten auf diese Weise ein Bromür, welches gewaschen und getrocknet bei 130 bis 131° siedete und also den constanten Siedepunkt des Allylendibromürs besafs.

I. 0,2075 Grm. dieses Bromürs lieferten 0,1348 Grm. Kohlensäure = 0,036763 Grm. C und 0,038 Grm. Wasser = 0,004222 Grm. H.

II. 0,1919 Grm. lieferten 0,3605 Grm. Bromsilber = 0,1534 Grm. Br.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | 18,00 | 17,71 | — |
| $H_4$ | 4 | 2,00 | 2,02 | — |
| $Br_2$ | 160 | 80,00 | — | 79,99 |
| | 200 | 100,00. | | |

Um noch weiter die Identität dieses Bromürs mit dem Allylendibromür zu constatiren, haben wir es längere Zeit im Dunkeln mit überschüssigem Brom in Berührung gelassen, dann das nicht gebundene Brom vorsichtig entfernt und so eine Verbindung erhalten, welche sämmtliche Eigenschaften des früher beschriebenen Allylentetrabromürs besafs.

I. 0,2759 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Oeles gaben 0,5785 Grm. Bromsilber = 0,24617 Grm. Br.

II. 0,2528 Grm. gaben 0,0918 Grm. Kohlensäure = 0,025036 Grm. C und 0,0237 Grm. Wasser = 0,002633 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | 10,00 | — | 9,90 |
| $H_4$ | 4 | 11,11 | — | 1,04 |
| $Br_4$ | 320 | 88,89 | 89,22 | — |
| | 360 | 100,00. | | |

Die Analyse sowohl, wie die Eigenschaften dieser Bromüre lassen keinen Zweifel, dafs das von der Kupferlösung absorbirte Gas identisch mit dem von Sawitsch zuerst dargestellten Allylen ist. Wenn demnach ein dem Allylen nur isomerer Kohlenwasserstoff entstanden war, so mufste dieser keinen Niederschlag in der Kupferlösung bewirkt haben, und in der That hatten wir bei diesem Versuche auch die Beobachtung gemacht, dafs während des ganzen Verlaufes desselben ein eigenthümlich riechendes Gas entwich, welches von der Kupferlösung nicht absorbirt wurde. Bei einem dritten Versuche leiteten wir defshalb das Gas zuerst durch zwei hinter einander befindliche hohe, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Cylinder, dann durch verdünnte Salzsäure, um mitgerissenes Ammoniak zurückzuhalten, und schliefslich in einen Brom enthaltenden Kugelapparat. Das Allylengas wurde vollständig im ersten Cylinder absorbirt, im zweiten bildete sich kein Niederschlag mehr, aber trotzdem enthielt nach Beendigung des Versuches das Brom eine ziemliche Quantität eines flüssigen Bromürs, welches, auf ge-

wöhnliche Weise gereinigt und getrocknet, constant zwischen 141 und 142° überging und durch seine Eigenschaften, wie durch die Analyse als reines Propylenbromür $C_3H_6Br_2$ erkannt wurde.

0,4994 Grm. lieferten 0,3172 Grm. Kohlensäure = 0,08651 Grm. C und 0,1399 Grm. Wasser = 0,01554 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 17,82 | 17,33 |
| $H_6$ | 6 | 2,97 | 3,11 |
| $Br_2$ | 160 | 79,21 | — |
| | 202 | 100,00. | |

Bei der Zersetzung des Tetrachlorglycids durch metallisches Natrium tritt also neben wirklichem Allylen Propylengas auf, und das direct aus dem Gase dargestellte Bromür ist ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von Allylendibromür und Propylenbromür. Dadurch ist auch der bei den beiden oben angeführten Analysen bedeutend zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt erklärt. Das Propylen ist offenbar als ein secundäres Product anzusehen, entstanden durch eine Vereinigung des Allylens mit gleichzeitig sich entwickelndem Wasserstoff, und dieser Wasserstoff scheint vom Wasser zu stammen, welches trotz aller Vorsichtsmafsregeln nicht vollständig fern zu halten ist, da das Natrium während des Zerschneidens und Abtrocknens Wasser aus der Luft anzieht. Ist das Tetrachlorglycid nicht völlig entwässert, so kann es vorkommen, dafs man gar kein oder nur Spuren von Allylengas erhält. Diesem Umstande wenigstens schreiben wir es zu, dafs wir bei unseren ersten vorläufigen Versuchen *) keinen Niederschlag in der Kupferlösung erhielten und schon glaubten, diefs als den am Meisten characteristischen Unterschied des Tetrachlorglycids vom Dichloracetonchlorid betrachten zu dürfen.

*) Göttinger Nachrichten 1864, 232.

Das Dichlorglycid verhielt sich, wie zu erwarten war, gegen metallisches Natrium in jeder Hinsicht wie das Tetrachlorid, nur war wegen des niedrigeren Siedepunktes beim Versuch noch gröfsere Vorsicht nothwendig. Wir haben aber auch aus dieser Verbindung eine beträchtliche Menge von Allylenkupfer dargestellt, und auch hier war das Allylengas mit Propylengas verunreinigt.

Die Zersetzung dieser Chlorverbindungen ist von doppeltem Interesse. Da unzweifelhaft das Dibromglycid $C_3H_4Br_2$ sich eben so wie das Dichlorglycid verhalten wird, so ist uns ein Mittel gegeben, dasselbe durch eine ganz glatte Reaction — Wegnahme und nachherige Wiederanlagerung des Brommoleculs — in eine isomere Verbindung umzuwandeln, deren Siedepunkt um mehr als 20° niedriger liegt. Andererseits liefert uns das gleiche Verhalten des Dichloracetonchlorids und des sonst so sehr davon verschiedenen Tetrachlorglycids ein neues Beispiel, wie wenig sicher in manchen Fällen die Rückschlüsse aus den Zersetzungen eines Körpers auf dessen Constitution sind, da isomere Verbindungen, wenn sie auf ganz gleiche Weise in einfacher zusammengesetzte Verbindungen übergeführt werden, identische Substanzen liefern können.

---

Das Tetrachlorglycid kann als das Chlorid eines vieratomigen Alkohols angesehen werden. Wir versuchten einen Austausch des Chlors durch Erhitzen mit essigsaurem Kali, Jodkalium und Cyankalium zu erreichen, aber bei allen diesen Versuchen blieb die Chlorverbindung ganz oder doch bei Weitem zum gröfsten Theile unzersetzt.

Laboratorium zu Göttingen, den 10. Juni 1865.

# Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff, das Valylen $C_{10}H_6$;

von *E. Reboul* *).

Die rohe Bromverbindung des Valerylens (ein Gemische von Di- und Tetrabromür) wird durch alkoholische Kalilösung lebhaft angegriffen und unter Bildung einer ziemlich grofsen Zahl von Producten zersetzt. Destillirt man, aus dem Kolben in welchem man die Zersetzung vor sich gehen liefs, im Oelbad bis zur Trockne ab, und versetzt das Destillat mit Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel ab, aus welchem sich durch angemessene fractionirte Destillation folgende Producte isoliren lassen.

*1*) Eine bei 170 bis 175° siedende Flüssigkeit, welche fast ganz aus Valerylenbromür $C_{10}H_8Br_2$ besteht, mit Beimischung nur geringer Mengen eines Körpers $C_{10}H_8Br(C_4H_5O_2)$, der sich von der ersteren Verbindung durch das Eintreten von Oxäthyl an die Stelle von einem Atom Brom ableitet. Dieses Product ist das in vorwaltender Menge auftretende.

*2*) Eine unter theilweiser Zersetzung bei 125 bis 130° siedende Flüssigkeit; sie ist gebromtes Valerylen $C_{10}H_7Br$.

*3*) Eine kleine Menge einer leichten und beweglichen Flüssigkeit, die bei 45 bis 50° übergeht. Diese Flüssigkeit ist ein neuer Kohlenwasserstoff, *Valylen* $C_{10}H_6$, welchem eine gewisse Menge Valerylen beigemischt ist.

Die Reaction ist somit eine sehr complicirte; sie läfst sich in folgender Weise zusammenfassen: Bei Einwirkung des Kali's verliert das Tetrabromür des Valerylens $C_{10}H_8Br_4$

*) Compt. rend. LX, 803.

2 At. Brom und wird es zu Dibromür*). Das letztere wird wiederum zersetzt und zwar auf dreierlei Weise. Die alkoholische Kalilösung entzieht ihm den Bromgehalt zur Hälfte oder ganz in der Form von Bromwasserstoff, unter Bildung von gebromtem Valerylen $C_{10}H_7Br$ und von Valylen $C_{10}H_6$ :

$$C_{10}H_8Br_2 - HBr = C_{10}H_7Br; \qquad C_{10}H_8Br_2 - 2\,HBr = C_{10}H_6;$$

oder sie entzieht ihm geradezu 2 At. Brom unter Bildung von Valerylen $C_{10}H_8$ :

$$C_{10}H_8Br_2 - Br_2 = C_{10}H_8.$$

Endlich nehmen die Elemente des Alkohols an der Reaction Theil und 1 oder 2 At. Brom scheinen auszutreten indem sie durch 1 oder 2 At. des Restes $C_4H_5O_2$ ersetzt werden. Ich werde auf die in letzterer Art entstehenden Producte, deren ich hier nur erwähnen will, später zurückkommen.

*Gebromtes Valerylen.* — Die bei 125 bis 130° siedende Flüssigkeit ergiebt die Zusammensetzung des gebromten Valerylens $C_{10}H_7Br$. Diese Verbindung zersetzt sich bei der Destillation theilweise, und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Annahme gelber Färbung. In einer Kältemischung vorsichtig mit Brom behandelt vereinigt sie sich mit demselben unter Wärmeentwickelung und Bildung eines Gemisches von $C_{10}H_7Br_3$ und $C_{10}H_7Br_5$. — Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt wird sie sofort zu einem festen dunkelgelben Körper, gemäfs der Gleichung :

$$C_{10}H_7Br + 2\,Cu_2O = C_{10}H_5Cu_2 + Cu_2Br + 2\,HO;$$

diese Verbindung $C_{10}H_5Cu_2$ hält veränderliche Mengen Kupferoxydul und Kupferbromür zurück. Die Reaction ist also ganz verschieden von derjenigen, welche man für ammoniakalische Kupferchlorürlösung und gebromtes Acetylen beobachtet; während das letztere die Verbindung $C_4HCu_2$ giebt,

*) Das Tetrabromür des Valerylens giebt dieselben Producte wie die rohe Bromverbindung.

giebt das mit ihm homologe gebromte Valerylen nicht die Kupferverbindung des Valerylens, sondern die des 2 At. Wasserstoff weniger enthaltenden Valylens.

*Kupferverbindung des Valylens und Valylen.* — Dieselbe gelbe Verbindung entsteht auch bei der directen Einwirkung ammoniakalischer Kupferchlorürlösung auf das unreine Valylen, welches wie oben angegeben die flüchtigste Portion der Producte der Einwirkung von Kali auf Valerylenbromür ausmacht; es giebt diefs ein Mittel ab, das Valylen von dem ihm beigemischten Valerylen zu scheiden. Auch das über dem Rohproduct jener Einwirkung geschichtete alkoholhaltige Wasser, welches durch seinen Alkoholgehalt eine gewisse Menge Valylen und namentlich gebromtes Valerylen gelöst halten kann, giebt auf Zusatz von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen gelben Niederschlag.

Dieser gelbe Körper, dessen Farbe der des Dreifach-Schwefelarsens sehr nahe kommt, wird mit ammoniakhaltigem Wasser durch Decantiren rasch gewaschen bis das Waschwasser nicht mehr merklich gefärbt abfliefst, dann mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet. Er stellt sich nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung den analogen Verbindungen der nächst-höheren Reihe an die Seite, nämlich den Kupferverbindungen des Acetylens und des Allylens. Beim Erhitzen zersetzt er sich rasch unter Hinterlassung eines reichlichen kohligen Rückstands. Durch Brom wird er mit Flamme, durch rauchende Salpetersäure unter Erglühen zersetzt. Seine Zusammensetzung läfst sich ausdrücken durch $C_{10}H_5Cu_2$, welcher Verbindung veränderliche Mengen Kupferoxydul oder Kupferchlorür beigemengt sind, ersteres wenn der gelbe Körper mit gebromtem Valerylen, und letzteres wenn er mit Valylen und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung dargestellt war. Es ergab sich die Zusammensetzung eines solchen Präparates nahezu entsprechend dem erhältnifs $C_{10}H_5Cu_2 + (^1/_2\,Cu_2O + ^1/_4\,Cu_2Br)$ :

Gef. : 30,3 pC. C; 2,8 H; 54,0 Cu; 10,8 Br; 2,6 O;
Ber. : 30,0 pC. C; 2,5 H; 55,5 Cu; 10,0 Br; 2,0 O.

Mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber habe ich eine weifse Verbindung erhalten, welche der Kupferverbindung analog ist und sich bei Einwirkung der Wärme und des Broms wie die letztere verhält.

Die Eigenschaft, 1 At. Wasserstoff gegen $Cu_2$ oder Ag auswechseln zu können, ist also für die Kohlenwasserstoff-Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$ nicht characteristisch, sofern einerseits das in diese Reihe gehörende Valerylen sie nicht besitzt, und andererseits das der niedrigeren Reihe $C_{2n}H_{2n-4}$ angehörende Valylen sie besitzt.

Bei Behandlung mit verdünnter, in möglichst geringem Ueberschufs angewendeter Salzsäure wird die Kupferverbindung des Valylens unter Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_6$ zersetzt. Man läfst die Zersetzung in einem kleinen Kolben vor sich gehen, der in Wasser taucht, welches man bis zum Sieden erhitzt. Den überdestillirenden Kohlenwasserstoff verdichtet man in einer Kältemischung, und unterbricht die Destillation sobald etwas Wasser überzugehen beginnt. Am Boden des Kolbens bleibt dann eine halbflüssige Masse; erhitzt man während einiger Augenblicke direct zum Kochen, so geht zugleich mit dem Wasser eine specifisch schwerere chlorhaltige Flüssigkeit über, welche vermuthlich ein Gemische von Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Valylens ist. Endlich bleibt an dem Boden des Kolbens eine gewisse Menge einer harzartigen Substanz zurück, die in Aether löslich ist.

Das Valylen $C_{10}H_6$, welches in dem ersten Abschnitt der eben besprochenen Operation erhalten wird, ist eine leichte, bewegliche, gegen 50° siedende Flüssigkeit, deren Geruch gleichzeitig lauchartig und an Blausäure erinnernd ist. Dieser Kohlenwasserstoff ist sechsatomig; d. h. das Maximum seiner Sättigungscapacität wird durch 6 Einheiten ausgedrückt. Wenn man ihn in einer Kältemischung mit tropfenweise zu-

gesetztem Brom behandelt, so vereinigt er sich unter Wärmeentwickelung mit demselben, unter Bildung einer krystallinischen Masse, welche durch eine dicke Flüssigkeit durchtränkt ist. Der krystallinische Körper ist die Bromverbindung des Valylens, $C_{10}H_6Br_6$ (gefunden 87,2, berechnet 87,9 pC. Brom); die Flüssigkeit ist ein Gemische der Bromverbindungen $C_{10}H_6Br_6$, $C_{10}H_6Br_4$ und vielleicht $C_{10}H_6Br_2$.

## Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Bahr in Upsala.)

Es ist mir gelungen das Absorptionsspectrum der Erbinerde (und Terbinerde?) auf eine höchst einfache Weise umzukehren und die Absorptionsbänder in helle Streifen zu verwandeln, die an Glanz und Deutlichkeit den Linien eines Gasspectrums kaum nachstehen.

Taucht man das umgebogene Ende eines feinen Platindrahtes in eine syrupdicke Lösung des salpeter- oder salzsauren Salzes dieser Erde, und bringt man das anhaftende Salz in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so bildet sich eine schwammige Masse von Erbinerde, die mit intensivem grünlichem Lichte und mit noch stärkerem Glanze als die Zirkonerde leuchtet. Dieselbe giebt vor den Spalt des Spectroscopes gebracht ein continuirliches Spectrum, auf welchem die hellen Linien erscheinen. Dieselben correspondiren, mit Ausnahme einiger weniger, mit den Absorptionsbändern, welche die Erbinlösungen geben.

Mit dem Didymoxyd auf ähnliche Weise ein solches Spectrum zu erzeugen, ist mir nicht gelungen, was zu beweisen scheint, dafs das dunkle Absorptionsband, welches die Erbinlösungen nahe bei der Fraunhofer'schen Linie D geben, nicht, wie man zu glauben versucht sein könnte, von einer Beimischung von Didym herrührt.

Ausgegeben den 21. August 1865.

Druck von W. Keller in Giefsen.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG**

**UND HERMANN KOPP.**

BAND CXXXVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LX.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

# Inhaltsanzeige des CXXXVI. Bandes.

## Erstes Heft.


Seite

Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe; von E. Frankland und B. F. Duppa :

1) Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe . . . . . 1

Ueber eine neue der Cumarsäure isomere Säure; von H. Hlasiwetz . . . . . 31

Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin; von Ed. Linnemann . . 37

Ein Vorlesungsversuch; von K. Kraut . . . . . 69

Ueberführung des Benzols in Hexylen; von L. Carius . . . 71

Untersuchungen über das Orcin; von V. de Luynes . . . . 72

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

26) Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols; von C. Märcker . . . . . 75

Ueber die Bestimmung des Indigotins, oder des blauen Farbestoffs im Indigo; von Clemens Ullgren . . . . . 96

Ueber die Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoffsäure durch Kupfer; von C. Weltzien . . . . . 109

Mittheilungen aus dem Laboratorium in Innspruck :

I. Zur Geschichte des Tyrosins; von L. Barth . . . 110

II. Ueber das Carthamin; von G. Malin . . . . . 115

III. Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids; von A. Graf Grabowski . . . . . 119

Seite

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren; von Th. Harnitz-Harnitzky . . . . . 121

Ueber Methoxysalylsäure; vorläufige Notiz von Carl Graebe . 124

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden; von Th. Harnitzky und N. Menschutkine . . . . . 126

## Zweites Heft.

Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. in organischen Substanzen; von L. Carius . . . . . 129

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen; von Maxwell Simpson . . . . . 141

Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans; von G. Salet . . 144

Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten und Solis, nebst dem neuen Brückensäuerling von Tarasp im Kanton Graubünden; von Dr. A. v. Planta . . . . . 145

Untersuchungen über die organischen Radicale; von A. Cahours 151

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

27) Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid; von Robert Otto . . . 154

Einige Versuche zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt; von Professor Ilienkoff . . . . . 160

Kleinere chemische Mittheilungen; von C. Weltzien:

1) Ueber die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser 165

2) Ueber die Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes . . . . . 166

3) Versuche zur Darstellung der substituirten Ammoniake 167

4) Versuche zur Darstellung der Phosphine . . . . . 168

Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde; von A. Reinecke und F. Beilstein . . . . . 169

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat; von Carl Birnbaum . . . . . 177

Seite

Bemerkungen und kleiner Beitrag zur Kenntniſs des Wasserstoffhyperoxyds; von C. Hoffmann . . . . . 188

Ueber die Einwirkung der Jodsäure auf einige organische Verbindungen; von Dr. Hermann Peltzer . . . . . 194

Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther; von C. Friedel und J. M. Crafts . . . . . 203

Ueber die Umwandlung der inactiven Weinsäure zu Traubensäure; von V. Dessaignes . . . . . 212

Beiträge zur Kenntniſs der Glycolamidsäuren; von W. Heintz 213

Ueber den Sulfocyanessigsäureäther, den Thioglycolsäureäther und den Thiodiglycolsäureäther; von Demselben . . . . . 223

Ueber die Constitution der Niobverbindungen; von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost . . . . . 249

Ueber die acetopyrophosphorsauren Salze; von N. Menschutkine 254

Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak . . . . . 256

Zur Kenntniſs der Melilotsäure; von Prof. Zwenger . . . . 256

## Drittes Heft.

Zur Kenntniſs der Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n+2}$; von Carl Schorlemmer . . . . . 257

Ueber die Synthese dreibasischer Säuren; von Maxwell Simpson 272

Notiz über die Hydantoïnsäure und das Allantoïn; von Adolf Baeyer . . . . . 276

Ueber die Hydantoïnsäure; von Georg Herzog . . . . . 278

Ueber die Destillationsproducte des milchsauren Kalks; von A. Claus . . . . . 287

Ueber die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich; von C. Marignac . . . . . 295

Ueber Unterniob- und Diansäure; von F. v. Kobell . . . . 299

Ueber das Monobromtoluol; von E. Glinzer und R. Fittig . 301

Ueber das Methyl- und Aethyltoluol; von Denselben . . . 303

Seite
Ueber eine neue Synthese des Acetons; von C. Friedel . . . 320
Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper; von L. Carius . . . . . 323
Ueber ein neues Homologes der Benzoësäure; von Demselben 336
Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol; von Dr. Robert Neuhoff . . . . . 342
Untersuchungen über das Zirkonium; von L. Troost . . . . 349
Zur Geschichte der Darstellung des Acetylens; von A. Butlerow 354
Ueber die Darstellung der Anilide; von Lauth . . . . . 355

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes erstes Heft.

# Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

## 1) Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe.

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 15. Juli 1865.)

Die Acrylsäure- oder Oelsäure-Reihe, wenn sie auch durch eine ziemlich zahlreiche Anzahl von Gliedern repräsentirt ist, hat bisher merkwürdigerweise nur in geringerem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker zugewendet erhalten, und diefs gilt namentlich in Beziehung auf die Frage, welche Constitution diesen Säuren zukommt. Dafs diese Reihe vergleichungsweise so vernachlässigt worden ist, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die zu ihr gehörigen Säuren bisher eine sehr isolirte Stellung einnahmen, so fern sie nur wenig Verknüpfungspunkte nach anderen Familien organischer Verbindungen hin boten, von welchen aus sich eine wahrscheinliche Hypothese über ihre innere Architectur hätte bilden lassen. Wir haben jedoch das Vertrauen, dafs die Eröffnung eines

neuen Pfades, welcher einen leichteren Zugang zu dieser Reihe gestattet, wesentlich zur Vervollständigung der Erkenntnifs dieser Säuren beitragen wird, namentlich da dieselbe zugleich eine Ansicht über ihre Structur erschliefst, welche kaum einen Zweifel bezüglich ihrer atomistischen Constitution läfst.

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Leucinsäure- oder Diäthoxalsäure-Aethyläther.*

Bei allmäligem Zusatze von Dreifach-Chlorphosphor zu Leucinsäureäther tritt eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein und Ströme von Chlorwasserstoffsäure werden entwickelt. Zur Vervollständigung der Einwirkung ist es jedoch nöthig, das Gemische in einem Destillationsapparat, welcher das Verdampfende condensirt zurückfliefsen läfst, einige Stunden lang zu erhitzen, bei welcher Operation sich eine beträchtliche Menge amorphen Phosphors abscheidet. Sobald die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat, mufs der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne abdestillirt und das Destillat vorsichtig mit Wasser gemischt werden. Eine Schichte einer ätherischen Flüssigkeit sammelt sich dann an der Oberfläche, welche nach wiederholtem Waschen, erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium, zwischen 162 und 168° C. siedet.

Mehrere Unzen Leucinsäureäther gaben bei dieser Behandlung etwa zwei Drittheile ihres Volums von diesem ätherartigen Product. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium ging der gröfsere Theil desselben bei der Rectification bei 165° C. über. Diese Flüssigkeit war vollkommen frei von Chlor und ergab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,2885 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,709 $CO_2$ und 0,2549 $H_2O$.

Diese Zahlen entsprechen, wie sich aus der nachstehenden Vergleichung ergiebt, der Formel $C_8H_{14}O_2$.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 67,60 | 67,02 |
| $H_{14}$ | 14 | 9,86 | 9,82 |
| $O_2$ | 32 | 22,54 | — |
| | 142 | 100,00. | |

Auf Grund von Betrachtungen, welche weiter unten ihren Platz finden, sehen wir diesen Körper an als den Aethyläther der Aethylcrotonsäure, welche letztere Crotonsäure ist, in der 1 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist:

$C_4H_6O_2$ Crotonsäure; $C_4H_5(C_2H_5)O_2$ Aethylcrotonsäure.

Der Aethylcrotonsäure-Aethyläther entsteht also durch die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Diäthoxalsäure-Aethyläther, gemäfs der Gleichung:

$$3\,C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,HCl.$$

Diäthoxalsäure-Aethyläther — Aethylcrotonsäure-Aethyläther — Phosphorige Säure.

Der *Aethylcrotonsäure-Aethyläther* ist eine farblose durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und sehr durchdringendem Geruch, welcher zugleich an den von Pfeffermünzöl und den von Pilzen erinnert. Er ist fast unlöslich in Wasser, welchem er jedoch seinen eigenthümlichen Geschmack und Geruch in hohem Grade mittheilt. Alkohol und Aether lösen ihn nach allen Verhältnissen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,9203 bei 13° C. Der Luft ausgesetzt oxydirt er sich nicht, und durch Wasser wird er nicht zersetzt. Er siedet bei 165° C. und destillirt ohne Zersetzung zu erleiden. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab die folgenden Data:

| | |
|---|---|
| Gewicht der angewandten Substanz . . . | 0,1725 Grm. |
| Beobachtetes Volum des Dampfes . . . | 54,66 CC. |
| Temperatur des Bades . . . . . | 190° C. |
| Barometerstand . . . . . | 752 MM. |
| Höhe des Quecksilberstands in der Röhre über den aufserhalb . . . . . | 94,5 MM. |
| Der Höhe der Wallrathsäule entsprechende Quecksilbersäule . . . . . | 15,7 MM. |

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 4,83, während die der oben gegebenen Formel für eine Condensation auf 2 Volume ($H_2O$ = 2 Vol.) entsprechende theoretische Zahl 4,90 ist.

Bei dem Kochen des Aethylcrotonsäure-Aethyläthers mit alkoholischer Kalilösung wird er vollständig zersetzt unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Aethylcrotonsäure. Nach Behandlung der Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols durch Verdampfen wurde das äthylcrotonsaure Kalium mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und der Destillation unterworfen. Eine ölige Flüssigkeit ging zusammen mit viel Wasser über und erstarrte noch bevor sie aus dem Kühlapparat austrat, so dafs dieser warm gehalten werden mufste um eine Verstopfung desselben durch das krystallinische Product zu verhüten. Die ganze Menge des Destillats zeigte bei dem Erwärmen das Aussehen eines farblosen, auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Oels, und bei dem Erkalten erstarrte die ölige Schichte zu einer Masse glänzender Krystalle, deren einige sich abwärts in das Wasser bis zu einer Tiefe von 4 Zoll erstreckten. Diese Krystalle sind, zwischen Fliefspapier gepreſst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet, specifisch schwerer als Wasser, obgleich das Oel, welches durch das Schmelzen derselben entsteht, auf Wasser schwimmt. Bei der Analyse ergaben sie folgende Resultate :

0,2524 Grm. gaben 0,5799 $CO_2$ und 0,2002 $H_2O$.

Diese Zahlen entsprechen den nach der Formel der Aethylcrotonsäure

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\O''\\OH\end{cases}$$

sich berechnenden :

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 63,15 | 62,66 |
| $H_{10}$ | 10 | 8,77 | 8,81 |
| $O_2$ | 32 | 28,08 | — |
| | 114 | 100,00. | |

Die *Aethylcrotonsäure* krystallisirt sehr leicht nach dem Schmelzen in grofsen glänzenden vierseitigen Prismen, welche bei 39,5° C. schmelzen und einen eigenthümlichen, etwas dem eines Gemisches von Pyrogallussäure und Benzoësäure ähnlichen Geruch besitzen. Sie sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, aber nur wenig in Wasser. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmus stark uud neutralisirt die stärksten Basen. Die Salze der Aethylcrotonsäure zeichnen sich im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch werden. Das Kalium-, das Natrium- und das Baryumsalz sind seifenartig, namentlich die beiden ersteren, die sich aus ihren concentrirten Lösungen ausscheiden und auf der Oberfläche derselben schwimmen. Das Silber-, das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser nur sehr wenig löslich.

Das *Silbersalz* der Aethylcrotonsäure wird durch Mischen mäfsig concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes und von salpetersaurem Silber als ein weifser krystallinischer Niederschlag erhalten. Auf einem Filter mit Wasser gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet ergab es bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,4022 Grm. gaben 0,4796 $CO_2$ und 0,1464 $H_2O$.

II. 0,3380 Grm. gaben 0,1654 Ag.

Folgende Vergleichung zeigt, dafs diese Resultate sehr genau entsprechen der Formel

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\\hline O\\OAg\end{cases}$$

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_6$ | 72 | 32,58 | 32,52 | — |
| $H_9$ | 9 | 4,07 | 4,05 | — |
| $O_2$ | 32 | 14,48 | — | — |
| Ag | 108 | 48,87 | — | 48,93 |
| | 221 | 100,00. | | |

Dieses Silbersalz krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, welche sich im Lichte oder bei einer Temperatur von 100° C. nur wenig färben. Bei dem Kochen oder selbst bei dem Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure verliert dieses Salz Säure; ein auf diese Art im leeren Raume erhaltenes Präparat gab bei der Analyse 30,78 pC. Kohlenstoff, 4,04 pC. Wasserstoff und 49,95 pC. Silber.

Das *Kupfersalz* der Aethylcrotonsäure wird durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu einer von äthylcrotonsaurem Ammonium leicht als ein schöner grünlichblauer Niederschlag erhalten, welcher, gut gewaschen und dann im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,3052 Grm. gaben 0,5442 $CO_2$ und 0,1748 $H_2O$.

II. 0,2127 Grm. gaben 0,0570 CuO.

Diese Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel

$$C_4\begin{cases}(C_2H_5)_2\\(C_2H_4'')_2\\\hline O_2\\O\\OCu''\end{cases}$$

sich berechnenden :

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{12}$ | 144 | 49,74 | 48,63 | — |
| $H_{18}$ | 18 | 6,22 | 6,36 | — |
| $O_4$ | 64 | 22,11 | — | — |
| Cu | 63,5 | 21,93 | — | 21,41 |
| | 289,5 | 100,00. | | |

Dafs die vorstehende Analyse zu wenig Kohlenstoff ergab, beruht ohne Zweifel darauf, dafs dieses Salz so sehr leicht Säure verliert. Ein Präparat, welches nur einige Minuten mit Wasser zum Sieden erhitzt worden war, ergab 43,54 pC. Kohlenstoff, 5,66 pC. Wasserstoff und 27,07 pC. Kupfer.

Das *Bleisalz* der Aethylcrotonsäure wurde dargestellt durch Mischen der Lösungen von essigsaurem Blei und äthylcrotonsaurem Ammonium. Es scheidet sich als ein glänzend weifser molkiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung der Formel

$$C_4\begin{cases}(C_2H_5)_2\\(C_2H_4'')_2\\O_2\\O\\O\,Pb''\end{cases}$$

entsprechend gefunden wurde.

0,4265 Grm. gaben 0,5149 $CO_2$, 0,1647 $H_2O$ und 0,2169 PbO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 144 | 33,26 | 32,93 |
| $H_{18}$ | 18 | 4,16 | 4,29 |
| $O_4$ | 64 | 14,78 | 15,58 |
| Pb | 207 | 47,80 | 47,20 |
| | 433 | 100,00 | 100,00. |

*Einwirkung des Kalihydrats auf Aethylcrotonsäure.* — Wird Aethylcrotonsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalihydrat gemischt auf etwa 180° C. erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas in grofser Menge, und die rückständige

Masse giebt, mit Wasser und mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und destillirt, ein saures Destillat, das sich nach Liebig's Verfahren der fractionirten Neutralisation vollständig zu zwei Säuren zerlegen läfst. Die eine dieser Säuren ist Buttersäure, wie die Analyse des Silbersalzes derselben auswies :

0,2904 Grm. gaben 0,2599 $CO_2$, 0,0959 $H_2O$ und 0,1613 Ag.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_4$ | 48 | 24,61 | 24,41 |
| $H_7$ | 7 | 3,59 | 3,67 |
| $O_2$ | 32 | 16,42 | 16,38 |
| Ag | 108 | 55,38 | 55,54 |
| | 195 | 100,00 | 100,00. |

Die zweite Säure ist Essigsäure; das Silbersalz derselben krystallisirte in Nadeln, welche bei dem Glühen 63,82 pC. Ag hinterliefsen (der berechnete Silbergehalt des essigsauren Silbers ist 64,64 pC.).

Die Aethylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat zersetzt, indem unter Freiwerden von Wasserstoff buttersaures und essigsaures Kalium entstehen, gemäfs der Gleichung :

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases}C_2H_5\\H_2\\O\\OK\end{cases} + C_2\begin{cases}H_3\\O\\OK\end{cases} + H_2.$$

Aethylcrotonsäure — Butters. Kalium — Essigs. Kalium.

Dieselben Resultate giebt bei der Zersetzung durch Kalihydrat auch die mit der Aethylcrotonsäure isomere Pyroterebinsäure *). Den Grund dieser Identität der Producte aus isomeren Verbindungen erklären wir weiten unten.

*) Chautard in J. pharm. [3] XXVIII, 192.

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Aethomethoxalsäure-Aethyläther.*

Wird Aethomethoxalsäure-Aethyläther mit Dreifach-Chlorphosphor behandelt, so nimmt man dieselben Erscheinungen wie bei der oben besprochenen correspondirenden Reaction wahr. Nach vollständiger Beendigung der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und das Destillat erst mit Wasser und dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen. Wie in dem vorher besprochenen Falle schied sich auch jetzt eine ätherartige Flüssigkeit ab, die nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium rectificirt wurde. Wir haben die Zusammensetzung dieses Aethers nicht durch die Analyse festgestellt, aber nach der Bildungsweise desselben und den Producten, welche er bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung giebt, kann kein Zweifel darüber sein, dafs er mit dem Aethylcrotonsäure-Aethyläther homolog ist und ihm die Formel $C_7H_{12}O_2$ zukommt. — Dieselben Betrachtungen, welche uns das ätherartige Product der zuerst besprochenen Reaction als Aethylcrotonsäure-Aethyläther ansehen liefsen, lassen der zuletzt besprochenen Aetherart die Bezeichnung *Methylcrotonsäure-Aethyläther* und die Formel

$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases}$$

beilegen.

Der Methylcrotonsäure-Aethyläther ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 156° C. siedet, und einen unerträglichen und sehr hartnäckigen Geruch nach abgewelkten Pilzen und einen brennenden Geschmack besitzt. Er ist specifisch leichter als Wasser, und in dieser Flüssigkeit unlöslich. In Alkohol und in Aether

löst er sich nach allen Verhältnissen. Bei der Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilösung wird er rasch zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methylcrotonsäure. Eine wässerige Lösung dieses Salzes giebt nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure bei der Destillation einen schönen krystallinischen Körper, die Methylcrotonsäure

$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases}.$$

Die *Methylcrotonsäure* schmilzt bei 62° C. und krystallisirt bei dem Erkalten in glänzenden Nadeln, welche beträchtlich löslicher in Wasser sind als die Aethylcrotonsäure. Sie besitzt denselben aromatischen Geruch wie die eben genannte Säure, aber in noch intensiverem Grade, und zeigt auch in ihren anderen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit derselben. Ihre Salze haben eine grofse Neigung, bei dem Verdampfen ihrer Lösungen basisch zu werden. Wir haben das Baryumsalz und das Silbersalz untersucht.

Das *Baryumsalz* der Methylcrotonsäure wird leicht erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Baryum zu einer heifsen Lösung von Methylcrotonsäure, Filtriren und Eindampfen des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure. Das sich ausscheidende Salz ist nur schwierig krystallisirbar; im leeren Raume getrocknet ergab es 39,90 pC. Baryum, während nach der Formel

$$C_4\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_2H_4'')_2\\O_2\\O\\OBa''\end{cases},$$

sich 40,89 pC. Baryum berechnen. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Das *Silbersalz* der Methylcrotonsäure wird am Besten dargestellt durch Fällen einer mäfsig concentrirten Lösung

von methylcrotonsaurem Baryum mit salpetersaurem Silber. Das Silbersalz scheidet sich als ein weifses krystallinisches Pulver aus, auf welches Licht nur wenig einwirkt und das in Wasser nur sehr wenig löslich ist; die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\O\\OAg\end{cases}.$$

0,2246 Grm. gut mit Wasser gewaschenes und im leeren Raume getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2417 $CO_2$, 0,0735 $H_2O$ und 0,1167 Ag.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_5$ | 60 | 28,99 | 29,35 |
| $H_7$ | 7 | 3,38 | 3,63 |
| $O_2$ | 32 | 15,46 | 15,06 |
| Ag | 108 | 52,17 | 51,96 |
| | 207 | 100,00 | 100,00. |

*Einwirkung des Kalihydrats auf Methylcrotonsäure.* — Bei dem Erhitzen von Methylcrotonsäure mit überschüssigem Kalihydrat entweicht Wasserstoff in reichlicher Menge und der Rückstand giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ein Säuregemische, welches sich durch fractionirte Neutralisation zu Propionsäure und Essigsäure zerlegen läfst. Die Baryumsalze der beiden Säuren gaben 47,86 und 51,97 pC. Baryum. Der theoretische Baryumgehalt des propionsauren Salzes ist 48,41, der des essigsauren Salzes 52,73 pC.

Die Methylcrotonsäure wird also durch Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung zu Propionsäure und Essigsäure gespalten, gemäfs der Gleichung:

$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases}CH_3\\H_2\\O\\OK\end{cases} + C_2\begin{cases}H_3\\O\\OK\end{cases} + H_2.$$

Methylcrotonsäure — Propions. Kalium — Essigs. Kalium.

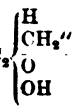
Die Einwirkung des Kalihydrats auf die Methylcrotonsäure geht somit in derselben Weise vor sich, wie die auf die mit der Methylcrotonsäure isomere Angelicasäure *). Es zeigt diefs, dafs die Umwandlung des in dem Aethomethoxalsäure-Aethyläther enthaltenen Atomes Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser nur auf Kosten des in die Constitution eingehenden Aethyls bewirkt wird und das Methyl unberührt bleibt.

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Dimethoxalsäure-Aethyläther.*

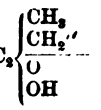
Dimethoxalsäure-Aethyläther wird leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, durch Dreifach-Chlorphosphor angegriffen, aber um die Einwirkung vollständig sein zu lassen, ist es nöthig, die Mischung mehrere Stunden lang in einem Kolben, auf welchen eine das Verdampfende zurückleitende Kühlröhre aufgesetzt ist, sieden zu lassen und einen Ueberschufs von Dreifach-Chlorphosphor anzuwenden. Wenn die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ganz aufgehört hat, kann man den Inhalt des Kolbens in einem Oelbad fast bis zur Trockne abdestilliren, das Destillat vorsichtig mit Wasser mischen und die oben aufschwimmende ätherische Schichte durch Decantiren trennen. Nach dem Waschen derselben mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natrium, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectification besitzt der neue Aether folgende Eigenschaften. Er ist eine farblose durchsichtige, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche den ekelerregenden Geruch abgewelkter Pilze in sehr hohem Grade besitzt. Dieser Geruch ist in dem Mafse stärker, als das Atomgewicht dieser Körper ein niedrigeres ist, und erreicht seinen Höhepunkt in dem jetzt zu beschreibenden

*) Diese Annalen LXXXVI, 262.

Körper. Nach seiner Bildungsweise und nach der Zusammensetzung der aus ihm zu erhaltenden Säure hat dieser Aether ohne Zweifel die Zusammensetzung des Crotonsäure-Aethyläthers, aber die Zersetzung der Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat zeigt, dafs er nur isomer und nicht identisch mit Crotonsäure-Aethyläther ist. Wir werden am Schlusse dieser Abhandlung unsere Gründe dafür angeben, wefshalb wir diesen Aether als die Aethylverbindung der Methacrylsäure ansehen, d. h. einer Säure, die sich von der Acrylsäure durch die Ersetzung von 1 At. Wasserstoff in derselben durch 1 At. Methyl ableitet :



Acrylsäure



Methacrylsäure.

Der Methacrylsäure-Aethyläther wird durch kochende alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung von Alkohol und dem Kaliumsalz der Methacrylsäure, welches aus der alkoholischen Lösung in schönen Blättchen krystallisirt. Dieses Kaliumsalz giebt bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure freie *Methacrylsäure*, die zuerst als ölige Schichte an der Oberfläche des Destillates aufschwimmt, sich aber dann in dem zugleich mit ihr übergehenden Wasser auflöst.

Die Methacrylsäure ist ein farbloses Oel, welches bei 0° C. nicht erstarrt und einen schwachen, dem der Pyrogallussäure ähnlichen Geruch besitzt. Sie reagirt stark sauer, und ihre Salze haben dieselbe Neigung, bei dem Eindampfen ihrer Lösungen Säure zu verlieren, wie die der anderen Glieder der Acrylsäure-Familie.

Das *Silbersalz* der Methacrylsäure wird am Besten rein erhalten durch Fällen des methacrylsauren Ammoniums mit salpetersaurem Silber. Es scheidet sich als ein weifser Nie-

derschlag aus, der nur wenig löslich in Wasser ist und auf welchen Licht nur wenig Einwirkung ausübt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ergab sich entsprechend der Formel

$$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\\overline{O}\\OAg\end{cases}.$$

0,3038 Grm. des nach dem Waschen im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,2785 $CO_2$, 0,0780 $H_2O$ und 0,1705 Ag.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_4$ | 48 | 24,87 | 25,00 |
| $H_5$ | 5 | 2,59 | 2,85 |
| $O_2$ | 32 | 16,54 | 16,03 |
| Ag | 108 | 56,00 | 56,12 |
| | 193 | 100,00 | 100,00. |

Das *Baryumsalz* der Methacrylsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und wird bei dem Verdunsten seiner Lösung, im leeren Raum sowohl als durch Erwärmen, als eine durchscheinende, gummiartige Masse erhalten. — Das *Kupfersalz* der Methacrylsäure ist, anders sich verhaltend wie das mit ihm isomere crotonsaure Kupfer, ziemlich löslich in Wasser.

*Einwirkung des Kalihydrats auf Methacrylsäure.* — Wird Methacrylsäure mit überschüssigem Kalihydrat bis nahe zur Temperatur des siedenden Oeles erhitzt, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und die rückständige Masse giebt bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein saures Destillat, welches bei dem Kochen mit Quecksilberoxyd das letztere nicht reducirt, also keine Ameisensäure enthält. Das saure Destillat wurde zu einem Silbersalz umgewandelt; das letztere ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

0,3163 Grm. gaben 0,2299 $CO_2$, 0,0802 $H_2O$ und 0,1874 Ag.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 19,89 | 19,83 |
| $H_5$ | 5 | 2,76 | 2,82 |
| $O_2$ | 32 | 17,68 | 18,10 |
| Ag | 108 | 59,67 | 59,25 |
| | 181 | 100,00 | 100,00. |

Die Methacrylsäure wird also bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung zu Propionsäure und Ameisensäure umgewandelt, gemäfs der Gleichung:

$$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\O\\OH\end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases}CH_3\\H_2\\O\\OK\end{cases} + C\begin{cases}H\\O\\OK\end{cases} + H_2.$$

Methacrylsäure — Propions. Kalium — Ameisens. Kalium.

Dafs das Destillat frei von Ameisensäure war, widerspricht keineswegs der im Vorstehenden gegebenen Deutung der Reaction und kann nicht überraschen, wenn man sich daran erinnert, dafs die Ameisensäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat leicht unter Wasserstoffentwickelung zu Oxalsäure umgewandelt wird; und es ist auch zu erwähnen, dafs die für diese Zersetzung der Methacrylsäure nöthige Temperatur weit über der für die Zersetzung der Aethyl- oder der Methylcrotonsäure erforderlichen liegt. Obgleich auch die Oxalsäure wiederum durch Kalihydrat bei stärker erhöhter Temperatur unter Wasserstoffentwickelung zu Kohlensäure umgewandelt wird, erwarteten wir doch mindestens Spuren von Oxalsäure unter den Zersetzungsproducten zu finden; aber in dieser Erwartung fanden wir uns getäuscht und es wurde also nöthig, das Verhalten der Ameisensäure selbst bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat bei derselben Temperatur zu untersuchen. Wir brachten also Oxalsäure zusammen mit überschüssigem Kalihydrat in dasselbe Bad. Die letztere Säure wurde bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure angewendeten Temperatur nicht im Geringsten

angegriffen; andererseits entwickelte sich viel Wasserstoff aus der Ameisensäure, während doch das rückständige Product derselben, bei Beendigung der Reaction, keine Spur Oxalsäure enthielt. Es ist somit klar, dafs bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure durch Kalihydrat nöthigen Temperatur die Ameisensäure sofort, ohne eine intermediäre Bildung von Oxalsäure, zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Dieses Resultat der Einwirkung von Kalihydrat auf Methacrylsäure beweist den Isomerismus der letzteren mit Crotonsäure, welche bei derselben Behandlung nur Essigsäure giebt.

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Milchsäure-Aethyläther.*

Wenn die in dem Vorstehenden beschriebene Reaction sich in homologer Weise bis zum Milchsäure-Aethyläther fortsetzte, müfste Acrylsäure-Aether entstehen, gemäfs der Gleichung:

$$3\,C_2\begin{cases}H\\CH_2\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,HCl.$$

Milchsäure-Aethyläther — Acrylsäure-Aethyläther.

Man findet jedoch häufig Schwierigkeiten, eine allgemeinere Reaction dieser Art bis an die untere Grenze der Reihe wirklich zur Ausführung zu bringen; so z. B. lassen sich die Reactionen für die Bildung von Ketonen und Anhydriden nicht bis zur Ameisensäure ausdehnen, und wir waren defshalb nicht ganz unvorbereitet dafür, dafs der Versuch, Acrylsäureäther aus Milchsäureäther entstehen zu lassen, mifslingen könne. Und in der That finden wir, dafs die Reaction, welche bei Diäthoxalsäure-, Aethomethoxalsäure- und Dimethoxalsäure-Aethyläther so scharf und bestimmt vor sich

geht, bei dem Versuch ihrer Anwendung auf Milchsäure- oder Methydroxalsäure-Aethyläther gänzlich fehlschlägt.

Bei dem Zusatz von Dreifach-Chlorphosphor zu Milchsäure-Aethyläther findet fast noch lebhaftere Einwirkung statt als in den vorher beschriebenen Fällen, und Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich; es sieht ganz so aus, wie wenn die Einwirkung so wie bei den anderen Aethern aus der Milchsäure-Familie vor sich ginge. Aber wenn man das ätherartige Product so wie vorher scheidet und reinigt, so findet man, dafs es mit grüngesäumter Flamme brennt, was für die Anwesenheit von Chlor characteristisch ist. Bei der Analyse ergab dieser Aether Zahlen, welche mit den nach der Formel des zuerst von Wurtz aus Lactylchlorid und Natriumäthylat dargestellten Chlorpropionsäure-Aethyläthers sich berechnenden sehr genau stimmen.

0,2889 Grm. gaben 0,4598 $CO_2$ und 0,1736 $H_2O$.

| | berechnet f. $C_2H_4Cl(C_2H_5)O_2$ | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_5$ | 60 | 43,95 | 43,41 |
| $H_9$ | 9 | 6,59 | 6,68 |
| Cl | 35,5 | 26,01 | — |
| $O_2$ | 32 | 23,45 | — |
| | 136,5 | 100,00. | |

Dieser Aether hat denselben Siedepunkt (144° C.), wie die von Wurtz erhaltene Verbindung, und ist wie es scheint in jeder Beziehung identisch mit derselben. Die Bildung des Chlorpropionsäure-Aethyläthers bei der jetzt zu besprechenden Reaction erklärt sich nach der folgenden Gleichung, welche jedoch die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure unberücksichtigt läfst:

$$3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\OH\\O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\Cl\\O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH.\\OH\end{cases}$$

Milchsäure-Aethyläther — Chlorpropionsäure-Aethyläther.

angegriffen; andererseits entwickelte sich viel Wasserstoff aus der Ameisensäure, während doch das rückständige Product derselben, bei Beendigung der Reaction, keine Spur Oxalsäure enthielt. Es ist somit klar, dafs bei der für die Zersetzung der Methacrylsäure durch Kalihydrat nöthigen Temperatur die Ameisensäure sofort, ohne eine intermediäre Bildung von Oxalsäure, zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Dieses Resultalt der Einwirkung von Kalihydrat auf Methacrylsäure beweist den Isomerismus der letzteren mit Crotonsäure, welche bei derselben Behandlung nur Essigsäure giebt.

*Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Milchsäure-Aethyläther.*

Wenn die in dem Vorstehenden beschriebene Reaction sich in homologer Weise bis zum Milchsäure-Aethyläther fortsetzte, müfste Acrylsäure-Aether entstehen, gemäfs der Gleichung:

$$3\,C_2\begin{cases}H\\CH_3\\OH\\O\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_3 = 3\,C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OC_2H_5\end{cases} + P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,HCl.$$

Milchsäure-Aethyläther — Acrylsäure-Aethyläther.

Man findet jedoch häufig Schwierigkeiten, eine allgemeinere Reaction dieser Art bis an die untere Grenze der Reihe wirklich zur Ausführung zu bringen; so z. B. lassen sich die Reactionen für die Bildung von Ketonen und Anhydriden nicht bis zur Ameisensäure ausdehnen, und wir waren defshalb nicht ganz unvorbereitet dafür, dafs der Versuch, Acrylsäureäther aus Milchsäureäther entstehen zu lassen, [illegible] könne. Und in der That finden wir [illegible] welche bei Diäthoxalsäure-, Aethoxalsäure-, Methoxalsäure-Aethyläther [illegible]

geht, bei dem Versuch ihrer Anwend
oder Methydroxalsäure-Aethyläther gän

Bei dem Zusatz von Dreifach-Chlo
säure-Aethyläther findet fast noch lebha
als in den vorher beschriebenen Fälle
Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich;
wie wenn die Einwirkung so wie bei
aus der Milchsäure-Familie vor sich ging
das ätherartige Product so wie vorher
so findet man, dafs es mit grüngesäu
was für die Anwesenheit von Chlor cha
der Analyse ergab dieser Aether Zahle
nach der Formel des zuerst von Wur
und Natriumäthylat dargestellten Chlorp
äthers sich berechnenden sehr genau sti

0,2889 Grm. gaben 0,4598 $CO_2$ und 0,17

| berechnet f. $C_3H_4Cl(C_2H_5)O_2$ | | |
|---|---|---|
| $C_5$ | 60 | 43,95 |
| $H_9$ | 9 | 6,59 |
| Cl | 35,5 | 26,01 |
| $O_2$ | 32 | 23,45 |
| | 136,5 | 100,00. |

Dieser Aether hat denselben Siedep
die von Wurtz erhaltene Verbindung, u
in jeder Beziehung identisch mit derselbe
Chlorpropionsäure-Aethyläthers bei der j
den Reaction erklä sich nach der f
welche jedoch vickelung von
unberücksichti

Man kann kaum daran zweifeln, dafs das einzeln stehende Wasserstoffatom im Milchsäure-Aethyläther eine wichtige, wenn auch noch unbekannte Rolle bei dieser Reaction spielt; und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs, in der ersten Phase der Einwirkung, dieses Wasserstoffatom zugleich mit Wasserstoffhyperoxyd aus dem Milchsäure-Aethyläther austritt und als Chlorwasserstoff entweicht. Die Erfordernisse der Atomicität verlangen jedoch, dafs die Stelle dieses Wasserstoffatoms durch einen anderen einatomigen Körper ausgefüllt werde; dieser ist wahrscheinlich eine Phosphorverbindung, denn eine beträchtliche Menge Phosphor wurde in dem rohen Aether nachgewiesen. Die schliefsliche Bildung von Chlorpropionsäure-Aethyläther läfst sich wohl durch die Annahme erklären, dafs diese Phosphorverbindung während des nachherigen Waschens des Aethers wiederum durch Wasserstoff ersetzt wird. Diesen Punkt hoffen wir jedoch in einer späteren Mittheilung noch weiter aufzuklären.

Im Zusammenhang mit dieser Reaction haben wir zu erwähnen, dafs Phosphorsäure-Anhydrid in derselben Weise, wie Dreifach-Chlorphosphor, den Aethern der Milchsäure Wasser zu entziehen scheint. So wird Diäthoxalsäure-Aethyläther bei mäfsigem Erwärmen mit Phosphorsäure-Anhydrid sofort zu Aethylcrotonsäure-Aethyläther umgewandelt, gemäfs der Gleichung:

$$2\,C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + P_2O_5 = 2\,C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\\hline O\\OC_2H_5\end{cases} + 2P^V\begin{cases}O\\O\\OH\end{cases}.$$

Diäthoxalsäure-Aethyläther — Aethylcrotonsäure-Aethyläther.

Wir haben nicht die Hoffnung aufgegeben, durch Anwendung dieser Reaction auf Milchsäureäther den letzteren zu Acrylsäureäther umzuwandeln.

## *Ueber die Beziehungen der künstlichen zu den natürlichen Säuren der Acrylsäure-Reihe.*

In dem Vorhergehenden haben wir die Umwandlung von drei durch Synthese erhaltenen Säuren der Milchsäure-Reihe in Säuren der Acrylsäure-Reihe beschrieben. Wir haben angegeben, dafs diese umgewandelten Säuren isomer und nicht identisch mit gewissen natürlich vorkommenden Säuren von derselben Zusammensetzung sind; aber es ist jetzt nöthig, etwas mehr in's Einzelne eingehend die zwischen den umgewandelten und den natürlichen Säuren bestehenden Beziehungen und die Ursache der für sie sich zeigenden Isomerie zu untersuchen.

Bei Betrachtung der oben gegebenen Formel der Acrylsäure ergiebt sich, dafs diese Säure das niedrigste mögliche Glied der Reihe sein mufs und dafs sie nicht einer isomeren Umwandlung fähig ist, abgesehen davon, wie eine Aenderung in der Stellung der Atome in Beziehung auf den gruppirenden Kohlenstoff eine solche Isomerie bedingen könnte — eine Annahme, welche bis jetzt noch in keiner Weise eine thatsächliche Unterstützung gefunden hat. Es ist also gewifs, dafs die Acrylsäure keine auf einer Aenderung in der Zusammensetzung der constituirenden Radicale beruhende isomere Modification haben kann.

Die Acrylsäure giebt bekanntlich bei dem Erhitzen mit Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff Essigsäure und Ameisensäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_3\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OH\end{cases} + 2\,KHO = C_2\begin{cases}H_3\\\\O\\OK\end{cases} + C\begin{cases}H\\O\\OK\end{cases} + H_2.$$

Acryl-säure — Essigs. Kalium — Ameisens. Kalium.

Diese Zersetzungsweise nimmt an, dafs einfach das zweiatomige Methylen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt

und das ausgeschiedene Methylen zugleich zu Ameisensäure oxydirt werde. Aber diese Reaction läfst sich noch nach einer anderen und keineswegs unwahrscheinlichen Betrachtungsweise auffassen : nämlich dafs das Acrylsäure-Molecul in Folge der Trennung der zwei dominirenden Kohlenstoffatome ganz aus einander gehe und ein Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Kohlenstofftypus statthabe, entsprechend der Gleichung :

$$C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OH\end{cases} + 2\,KHO = C\begin{cases}H\\O\\OK\end{cases} + C\begin{cases}CH_2+H\\O\\OK\end{cases} + H_2.$$

Acrylsäure — Ameisens. Kalium — Essigs. Kalium.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen zu treffen, ist unmöglich, so lange die zwei über der horizontalen Linie in der Formel stehenden Radicale unter einander um Ein Kohlenstoffatom differiren, wie diefs bei der Acrylsäure und der Methylcrotonsäure der Fall ist :

$$C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OH\end{cases};$$

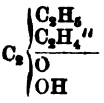
Acrylsäure

$$C_2\begin{cases}CH_2\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases}.$$

Methylcrotonsäure.

Beide Säuren werden mit Kalihydrat ganz dieselben Zersetzungsproducte geben, einerlei welche von den beiden Betrachtungsweisen bezüglich der Reaction die richtige sei, so fern nach jedem der beiden Zersetzungs-Schemen die Acrylsäure Essigsäure und Ameisensäure, die Methylcrotonsäure Essigsäure und Propionsäure geben mufs. Glücklicherweise entscheidet das Verhalten einer Säure, in welcher die beiden eben erwähnten Radicale gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, in endgültiger Weise zwischen den beiden Hypothesen. Zwei solche Säuren, die durch Synthese dargestellt sind und für welche also die Natur der in ihnen enthaltenen Atome

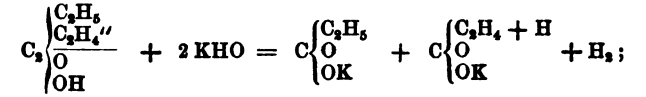
bekannt ist, sind in dem Vorhergehenden beschrieben worden, nämlich Aethylcrotonsäure und Methacrylsäure :



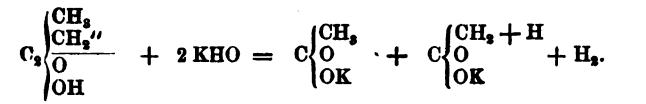
Aethylcrotonsäure

Methacrylsäure.

Nach der Betrachtungsweise, welche die Erhaltung des sechsatomigen Typus der ursprünglichen Säure annimmt, sollte die Aethylcrotonsäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Buttersäure und Essigsäure geben, während die Methacrylsäure unter denselben Umständen Propionsäure und Ameisensäure geben sollte. Wir haben bereits gezeigt, dafs diese Producte in der That aus den genannten Säuren gebildet werden. Wäre aber die Betrachtungsweise richtig, welche einen Uebergang aus dem sechsatomigen in den vieratomigen Typus annimmt, dann sollte die Aethylcrotonsäure zwei Atome Propionsäure und eben so die Methacrylsäure zwei Atome Essigsäure geben, gemäfs den folgenden Gleichungen :



Aethylcrotonsäure — Propions. Kalium — Propions. Kalium



Methacrylsäure — Essigs. Kalium — Essigs. Kalium.

Nachdem wir so in bestimmter Weise die Natur der Reaction festgestellt haben, welche bei dem Erhitzen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe mit Kalihydrat statt hat, können wir nun die so erlangte Erkenntnifs dazu anwenden, die Constitution der natürlichen Säuren dieser Reihe, aufser der Acrylsäure, zu bestimmen, deren Zersetzungsproducte in

dieser Art ermittelt worden sind, nämlich der Crotonsäure, der Angelicasäure, der Pyroterebinsäure und der Oelsäure.

Für Crotonsäure sind nur die beiden folgenden Formeln möglich :

$$C_2\begin{cases}H\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OH\end{cases} \qquad \text{und} \qquad C_2\begin{cases}CH_3\\ \underline{CH_2''}\\ O\\ OH\end{cases};$$

und von diesen läfst nur die erstere die Zersetzungsproducte ableiten, welche diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat wirklich giebt. Es enthält somit die Crotonsäure als basyle Radicale Wasserstoff und Aethylen, und hierauf beziehen sich die von uns den beiden homologen durch Synthese erhaltenen Säuren beigelegten Benennungen : Methylcrotonsäure und Aethylcrotonsäure, welche Säuren, nach Ausweis der von ihnen bei der Zersetzung durch Kalihydrat gelieferten Producte, Methyl und respect. Aethyl an der Stelle des Wasserstoff-Radicals in der Crotonsäure enthalten :

$$C_2\begin{cases}CH_3\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OH\end{cases}; \qquad C_2\begin{cases}C_2H_5\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OH\end{cases}.$$

In dem Mafse, wie wir in der Reihe hinaufsteigen, wächst die Zahl der möglichen metameren Säuren, und die nächst höhere Verbindung, Angelicasäure, läfst die Möglichkeit von drei Formeln zu, nämlich :

$$C_2\begin{cases}H\\ \underline{C_3H_6''}\\ O\\ OH\end{cases}; \qquad C_2\begin{cases}CH_3\\ \underline{C_2H_4''}\\ O\\ OH\end{cases}; \qquad C_2\begin{cases}C_2H_5\\ \underline{CH_2''}\\ O\\ OH\end{cases}.$$

Von diesen kann nur die erste die rationelle Formel der Angelicasäure sein, da diese Säure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure giebt, was die dritte unter den eben gegebenen Formeln ausschliefst. Die zwei

übrig bleibenden Formeln lassen beide dieselben Resultate ableiten, wenn man sie zur Aufstellung einer Gleichung benutzt, welche die Einwirkung von Kalihydrat auf diese Säure repräsentirt; aber eine dieser Formeln, die zweite, ist die der Methylcrotonsäure, wie man aus der Synthese derselben weifs, von welcher Säure die Angelicasäure sich durch einen um 17° C. differirenden Schmelzpunkt (die erstere Säure schmilzt bei 62° C., die letztere bei 45°) unterscheidet. Die rationelle Formel der Angelicasäure mufs somit, wenn man nicht unbekannte Ursachen von Isomerie annehmen will, die folgende sein :

$$C_2\begin{cases}H\\C_3H_5''\\O\\OH\end{cases}.$$

Für die Pyroterebinsäure sind nicht weniger als vier Formeln möglich, nämlich :

$$C_2\begin{cases}H\\C_4H_6''\\O\\OH\end{cases};\qquad C_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_5''\\O\\OH\end{cases};\qquad C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases};\qquad C_2\begin{cases}C_3H_7\\CH_2''\\O\\OH\end{cases}.$$

Von diesen sind die zweite und die vierte ausgeschlossen, auf Grund der Zersetzungsproducte, welche Säuren von solcher Constitution bei der entscheidenden Reaction geben mufsten. Diese Producte würden für die zweite Formel 2 At. Propionsäure und für die vierte Formel Valeriansäure und Ameisensäure sein, während Chautard *) gezeigt hat, dafs die Pyroterebinsäure Buttersäure und Essigsäure liefert. Die zwei übrig bleibenden Formeln repräsentiren Säuren, welche bei der Zersetzung durch Kalihydrat dieselben Producte liefern würden. Die dritte repräsentirt aber die Aethylcrotonsäure, mit welcher die Pyroterebinsäure nicht identisch

*) J. pharm. [3] XXVIII, 192.

sein kann, da die letztere bei — 20° C. flüssig ist, während die erstere bei + 39,5° C. erstarrt. Die rationelle Formel der Pyroterebinsäure mufs somit die folgende sein :

$$C_2\begin{cases}H\\C_4H_8''\\O\\OH\end{cases}.$$

Die rationelle Formel der Oelsäure kann nicht mit derselben Bestimmtheit ermittelt werden, da eine durch Synthese zu erlangende Säure, mit welcher man sie vergleichen könnte, fehlt. Von den sechszehn für die Oelsäure möglichen Formeln (die Zahl der möglichen Formeln für jede Säure aus dieser Reihe ist nämlich = der Zahl der in die Constitution derselben eingehenden Kohlenstoffatome — 2) werden vierzehn durch die Natur der Zersetzungsproducte, welche durch die Einwirkung von Kalihydrat gebildet werden und welche durch Säuren von der betreffenden Constitution gebildet werden sollten, ausgeschlossen, so dafs nur zwei als möglicher Ausdruck der inneren Architectur der Oelsäure übrig bleiben. Diese sind :

$$C_2\begin{cases}H\\C_{16}H_{32}''\\O\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_2\begin{cases}C_{14}H_{29}\\C_2H_4''\\O\\OH\end{cases}$$

und jede derselben drückt die Zusammensetzung einer Säure aus, welche bei dem Erhitzen mit Kalihydrat die von der Oelsäure gelieferten Producte, nämlich Essigsäure und Palmitinsäure, geben mufs. Weitere Data sind noch erforderlich, um zwischen diesen beiden Formeln entscheiden zu lassen, aber der Umstand, dafs die übrigen natürlichen Säuren dieser Reihe, deren Constitution bekannt ist, nur Ein zusammengesetztes organisches Radical enthalten — welche Art der Construction auch bei den natürlichen Säuren aus der Milchsäure- und aus der Essigsäure-Reihe die herrschende zu

sein scheint —, läfst uns glauben, dafs die erstere von beiden wohl als die rationelle Formel der Oelsäure befunden werden wird.

### *Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Milchsäure-Reihe.*

Die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in Säuren aus der Acrylsäure-Reihe stellt eine sehr einfache Beziehung zwischen beiden Reihen fest; in der That ist gezeigt worden, dafs das Wegnehmen der Elemente von 1 At. Wasser aus dem basylen Theil einer Säure aus der Milchsäure-Reihe die Umwandlung dieser Säure in die entsprechende aus der Acrylsäure-Familie bedingt, wie folgende Beispiele zeigen :

$$C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_4''\\\hline O\\OH\end{cases};$$

Diäthoxalsäure — Aethylcrotonsäure

$$C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\OH\\\hline O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\\hline O\\OH\end{cases};$$

Aethomethoxalsäure — Methylcrotonsäure

$$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\\\hline O\\OH\end{cases} - H_2O = C_2\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\\hline O\\OH\end{cases}.$$

Dimethoxalsäure — Methacrylsäure.

Aus diesen Gleichungen läfst sich ersehen, dafs bei dem Uebergang aus einer Reihe in die andere der sechsatomige Kohlenstoff-Typus bestehen bleibt, sofern die Wegnahme von 1 At. Wasserstoff aus einem der einatomigen Radicale der ursprünglichen Säure das letztere zu einem zweiatomigen Radical werden läfst und so, was von der Atomicität durch

das Austreten von 1 At. Wasserstoffhyperoxyd erledigt wird, sich ergänzt.

### *Ueber die Beziehungen der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe zu denen aus der Essigsäure-Reihe.*

Wenn schon die Beziehungen zwischen der Milchsäure- und der Acrylsäure-Familie einfach sind, so sind die, welche die Essigsäure- und die Acrylsäure-Familie verknüpfen, noch leichter auszudrücken. Verständlich gemacht durch das Licht, welches die Synthese auf die Constitution der Säuren aus der Acrylsäure-Reihe wirft, beweist die Einwirkung des Kalihydrats auf diese letzteren Säuren, dafs sie sich von Säuren aus der Essigsäure-Familie ableiten durch die Substitution eines zweiatomigen Radicals — wie des Methylens, des Aethylens u. s. w. — für 2 Wasserstoffatome. So leitet sich die Acrylsäure von der Essigsäure ab, indem 2 At. Wasserstoff in der letzteren durch 1 At. Methylen ersetzt werden :

$C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OH\end{matrix}\right.$ ; $C_2\left\{\begin{matrix}H\\CH_2''\\O\\OH\end{matrix}\right.$.

Essigsäure Acrylsäure.

Wenn auch diese Umwandlung noch nicht realisirt worden ist, so ist doch der Uebergang der einen Säure in die andere im umgekehrten Sinne wohl bekannt, da bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Acrylsäure die letztere, indem sie ihr Methylen gegen 2 At. Wasserstoff austauscht, zu Essigsäure umgewandelt wird. So weit die natürlichen Säuren aus der Acrylsäure-Reihe untersucht sind, scheinen sie alle sich von der Essigsäure abzuleiten, da sie alle bei dem Erhitzen mit Kalihydrat diese Säure liefern. Die künstlichen Säuren andererseits leiten sich alle von Säuren aus der Essig-

säurereihe ab, welche höher als die Essigsäure stehen. So ist die Methacrylsäure Methylenpropionsäure :

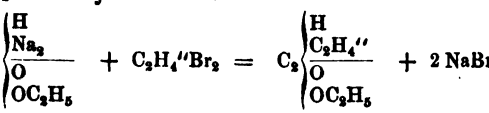
Propionsäure — Methacrylsäure.

Und ebenso ist die Methylcrotonsäure Aethylenpropionsäure und die Aethylcrotonsäure Aethylenbuttersäure :

Propionsäure — Methylcrotonsäure

Buttersäure — Aethylcrotonsäure.

Es kann, nachdem einmal diese äufserst einfache Beziehung zwischen den Säuren der Essigsäure-Reihe und denen der Acrylsäure-Reihe ausgemittelt ist, nicht fehlen, dafs man darauf denke, welche Reactionen geeignet seien, die Säuren der ersteren Reihe in die der letzteren umzuwandeln. Wir wollen im Vorbeigehen die Vermuthung aussprechen, dafs wahrscheinlich die Einwirkung der Haloïdverbindungen der zweiatomigen Radicale auf die vor Kurzem von uns beschriebenen Dinatrium-Verbindungen, welche sich von den Aetherarten der Säuren aus der Essigsäure-Reihe ableiten, die gewünschte Umwandlung bewirken kann. So läfst sich aus Aethylenbromid und Dinatriumessigsäureäther wahrscheinlich Crotonsäure-Aethyläther erhalten :



Dinatriumessigsäureäther — Crotonsäure-Aethyläther.

Die Natur der Umwandlung, durch welche aus Essigsäure die Säuren der Acrylsäure-Reihe entstehen, läfst die Existenz einer anderen Familie von Säuren vermuthen, welche sich von der Essigsäure durch die Substitution eines dreiatomigen Radicals an die Stelle der drei Atome Wasserstoff in dem basylen Theile der Essigsäure ableiten. Die erste Säure aus dieser Reihe würde Formylessigsäure sein, mit der Formel :

$$C_2\begin{cases}CH''' \\ O \\ OH\end{cases}.$$

*Ueber die Ausdehnung der Acrylsäure-Form auf Säuren aus der Benzoësäure-Reihe.*

Die nahen Beziehungen, welche bekanntlich zwischen der Benzoësäure-Reihe und der Essigsäure-Reihe bestehen, lassen kaum einen Zweifel darüber, dafs auch eine Familie von Säuren existiren mufs, welche zu der Benzoësäure-Reihe in derselben Beziehung steht, wie die Acrylsäure-Familie zu der Essigsäure-Reihe; in der That hat bereits Chiozza *) auf die wahrscheinliche Existenz solcher Säuren aufmerksam gemacht, welcher Zimmtsäure als ein Glied jener Familie nennt und diefs damit beweist, dafs diese Säure bei der Behandlung mit Kalihydrat Benzoësäure und Essigsäure liefert. Diese Reaction läfst es indessen noch unentschieden, ob die Zimmtsäure Toluylenessigsäure oder Aethylenbenzoësäure ist :

$$C_2\begin{cases}H \\ C_7H_6'' \\ O \\ OH\end{cases} \qquad \text{oder} \qquad C_2\begin{cases}C_5H_3 \\ C_2H_4'' \\ O \\ OH\end{cases}.$$

Toluylenessigsäure — Aethylenbenzoësäure.

*) Diese Annalen LXXXVI, 264.

Eine Säure von jeder dieser beiden Formeln mufs bei Behandlung mit Kalihydrat Essigsäure und Benzoësäure liefern. Jede Methode von allgemeiner Anwendbarkeit für die Hervorbringung der Acrylsäure-Familie aus Essigsäure wird ohne Zweifel bei ihrer Anwendung auf Benzoësäure eine viele Glieder umfassende Benzacrylsäure-Reihe, durch die Einführung der verschiedenen Olefine in Benzoësäure, sich ergeben lassen.

### *Ueber die Constitution der Allyl-Reihe.*

Die offenbare Analogie, welche zwischen den Beziehungen der Acrylsäure und des Allylalkohols einerseits, und denen der Essigsäure und des Weinalkohols andererseits besteht, läfst uns aus dem, was wir nun über die Constitution der Acrylsäure wissen, gewisse Schlufsfolgerungen bezüglich der Constitution des Allylalkohols ziehen. Wenn wir, in Uebereinstimmung mit der in dieser Abhandlung angenommenen Schreibart der Formeln, den Weinalkohol und die Essigsäure in folgender Weise formuliren :

$$C_2\begin{cases}H_2\\H_2\\OH\end{cases} \qquad\qquad C_2\begin{cases}H_2\\O\\OH\end{cases},$$

Alkohol — Essigsäure

so folgt, dafs Allylalkohol und Acrylsäure durch die folgenden Formeln auszudrücken sind :

$$C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\H_2\\OH\end{cases} \qquad\qquad C_2\begin{cases}H\\CH_2''\\O\\OH\end{cases}.$$

Allylalkohol — Acrylsäure.

Eine solche Generalisirung mufs jedoch mit grofser Vorsicht aufgenommen werden, bis das Verhalten der Allyl-Verbindungen und namentlich ihre Beziehungen zu den dreiatomigen Allyl-Verbindungen noch weiter untersucht sind.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs die Ausdehnung dieser Reaction auf die Aether anderer Säuren, für welche die s. g. Atomicität gröfser ist als die Basicität, wie z. B. Aepfelsäure und Weinsäure, wohl gewifs Licht über die Constitution dieser Säuren verbreiten wird; und wir beabsichtigen, unsere Untersuchungen auch in dieser Richtung fortzusetzen.

Wir lassen hier noch eine Aufzählung der bereits bekannten Säuren aus der Acrylsäure-Reihe folgen, unter Angabe der rationellen Formeln so weit diese festgestellt sind:

Acrylsäure . . . . . $C_2\left\{\begin{matrix}H\\CH_2''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Methacrylsäure . . . $C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Crotonsäure . . . . $C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_4''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Methylcrotonsäure . . $C_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_4''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Angelicasäure . . . . $C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_5H_6''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Aethylcrotonsäure . . $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

Pyroterebinsäure . . . $C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_6''\\O\\OH\end{matrix}\right.$

| | |
|---|---|
| Damalursäure . . . | $C_7H_{12}O_2$ |
| Moringasäure . . . | $C_{15}H_{28}O_2$ |
| Physetölsäure . . . | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Oelsäure . . . . . | $C_2\begin{cases}H\\C_{16}H_{32}''\\O\\OH\end{cases}$ ? |
| Döglingsäure . . . | $C_{19}H_{36}O_2$ |
| Erucasäure . . . . | $C_{22}H_{42}O_2$. |

# Ueber eine neue der Cumarsäure isomere Säure;

von *H. Hlasiwetz.*

Wie ich in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung gezeigt habe, liefert die Aloë bei der Zersetzung mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Orcin.

Ich habe mich seitdem in Gemeinschaft mit Herrn J. Malin mit Versuchen beschäftigt, die Verbindungen aufzufinden, aus denen diese Zersetzungsproducte müssen hervorgegangen sein.

Das erste derselben nun, die Paraoxybenzoësäure, verdankt seine Entstehung einer der Cumarsäure isomeren Säure, die Paracumarsäure genannt sein mag, und deren Beschreibung diese Zeilen gelten.

Man gewinnt sie in sehr einfacher Weise schon dadurch, dafs man die Aloë in etwa dem zweifachen ihres Gewichts heifsen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë fünf Loth Schwefelsäurehydrat zusetzt (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) und das Gemisch in einer Porcellanschale eine Stunde lang im Sieden erhält.

Beim Auskühlen scheidet sich dann eine beträchtliche Menge eines pechartigen Harzes aus; die davon abgegossene, durch Stehen geklärte oder durch nasse Filter filtrirte Flüssigkeit schüttelt man zweimal mit Aether aus, destillirt den Aether ab und überläfst den Rückstand von der Destillation der Krystallisation.

Das mit einem gelben Harz noch stark verunreinigte Rohproduct reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol.

Zuletzt löst man in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Eswas reichlicher wird die Ausbeute, wenn man die siedende Lösung der Aloë vor der Behandlung mit Schwefelsäure mit Bleizucker von dem gröfsten Theil des Harzes befreit, das in ihr enthalten ist.

Auf diesen Zusatz fällt sofort eine bedeutende Menge desselben als weiche, schwarze, pechartige Masse heraus, eine andere scheidet sich beim Auskühlen ab. Die ganze klare, ziemlich helle, davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure entbleit, filtrirt, dann mit einem weiteren Zusatz dieser Säure in dem Verhältnifs wie früher gekocht, die erkaltete saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. — 5 Pfund Aloë gaben 24 Grm. Rohproduct.

Die erhaltene Substanz ist, wie erwähnt, eine Säure, die in der Aloë, wie es scheint, nicht als solche präformirt enthalten ist. Nicht mit Schwefelsäure behandelte Aloëlösungen geben an Aether nichts ab als kleine Mengen eines gelben Harzes. Vielleicht ist es ein Glucosid, welches unter dem Einflufs der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paracumarsäure ist farblos und krystallisirt in hübschen glänzenden, spröden Nadeln, am Schnellsten aus einer wässerigen, etwas langsamer aber schöner aus einer verdünnten alkoholischen Lösung.

Meistens sind die zuerst anschiefsenden Krystalle sichelförmig gekrümmt und garbenartig verwachsen. Kaltes Wasser löst sehr wenig, siedendes völlig, am Leichtesten warmer Alkohol und Aether.

Sie reagirt stark sauer und ist fast geschmacklos. Sie schmilzt bei 179 bis 180°. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen nicht eine Lösung von Silbersalpeter, noch alkalische Kupferoxydlösung, und giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. Die lufttrockene Substanz verlor bis auf 130° erhitzt blofs 1 bis 1,5 pC. Wasser.

Die Analysen der getrockneten Säure ergaben :

I. 0,348 Grm. Substanz gaben 0,8375 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

II. 0,312 Grm. Substanz gaben 0,748 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

| | $C_9H_8O_3$ | I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 65,8 | 65,4 | 65,8 |
| H | 4,9 | 4,9 | 5,0. |

*Ammoniumsalz.* — Die Säure löst sich sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen krystallisirt in sehr schönen breiten farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems.

0,502 Grm. bei 70° getrockneter Substanz verloren 0,0499 Wasser.

0,450 Grm. Substanz gaben 0,9781 Kohlensäure und 0,243 Wasser.

| | $C_9H_7(NH_4)O_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| C | 59,6 | 59,3 |
| H | 6,1 | 6,0. |

| $C_9H_7(NH_4)O_3$ | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9,5 | 9,9. |

*Cadmiumsalz.* — Eine Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Lösung von Chlorcadmium versetzt giebt bald sternförmig gruppirte Nadeln des Cadmiumsalzes.

0,468 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0513 Wasser.

0,4167 Grm. trockener Substanz gaben 0,1221 Cadmiumoxyd.

| | $C_9H_7CdO_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| Cd | 25,4 | 25,5. |

| $C_9H_7CdO_3$ | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $1^1/_2\ H_2O$ | 10,9 | 10,9. |

*Kupfersalz.* — Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt beim Vermischen mit einer Lösung von Kupfervitriol sofort eine reichliche Ausscheidung grünlich-blauer Nadeln des Kupfersalzes.

0,373 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,080 Wasser.

0,3025 Grm. trockener Substanz gaben 0,616 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

0,293 Grm. trockener Substanz gaben 0,059 Kupferoxyd.

| | $C_9H_7CuO_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| C | 55,5 | 55,5 |
| H | 3,6 | 4,0 |
| Cu | 16,2 | 16,1. |

| $C_9H_7CuO_3$ | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $3\ H_2O$ | 21,7 | 21,5. |

*Silbersalz.* — Es fällt als weifser voluminöser Niederschlag beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung des Ammoniaksalzes. Es wurde bei Luftabschlufs gewaschen, zwischen Papier gepreſst und über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sich ein wenig färbte.

0,368 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,0246 Wasser.

0,3434 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1375 Silber.

| | $C_9H_7AgO_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| Ag | 39,9 | 40,0. |

| $C_9H_7AgO_3$ | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,2 | 6,6. |

Diese analytischen Daten werden genügen, um die Formel der Säure $C_9H_8O_3$ festzustellen.

Von den Zersetzungsproducten wurden bis jetzt nur das durch Salpetersäure und das beim Schmelzen mit Kali entstehende untersucht.

Das erstere ist Pikrinsäure, das zweite Paraoxybenzoësäure. Kocht man die Paracumarsäure mit rauchender Salpetersäure in einer Schale bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe, so krystallisiren nach kurzer Zeit aus der gelben Flüssigkeit gelbliche Blättchen und Prismen, die sich in siedendem Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen und aus der auskühlenden Flüssigkeit schnell wieder in strohgelben Krystallen anschiefsen.

Sie zeigten vollkommen das Verhalten der Pikrinsäure und gaben bei der Analyse auch die für diese berechneten Zahlen (gefunden : C 31,0, H 1,5; berechnet : C 31,4, H 1,3).

Mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen wird die Paracumarsäure oxydirt. Löst man die Schmelze in Wasser, sättigt mit Schwefelsäure ab und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Abdestilliren desselben ein krystallisirender Rückstand. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Substanz besafs alle Eigenschaften, die zuletzt an der Paraoxybenzoësäure aus Aloë beobachtet worden waren, und vollständig deren Zusammensetzung.

Man fand in der lufttrockenen Substanz 11,6 pC. Krystallwasser und in der trockenen C 60,7, H 4,6. Berechnet ist nach der Formel $C_7H_6O_3.H_2O$ C 60,9, H 4,3, Wasser 11,5.

*Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältnifs, wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.*

Früher schon, als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, hatte Herr Prof. Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure erhalten, die nach einer Probe, die er zu überlassen so gütig war, alle die Eigenschaften der Paracumarsäure und auch ihre Zusammensetzung besitzt.

Allein die Säure Rochleder's enthält einen Gehalt an Krystallwasser, der der Formel $C_9H_8O_3 . H_2O$ entspricht, der der hier beschriebenen abgeht, selbst wenn sie aus Wasser krystallisirt war.

0,380 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,035 Wasser.
0,4027 „ „ „ „ „ „ 0,0377 „
0,348 Grm. trockener Substanz gaben 0,8375 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

| | $C_9H_8O_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| C | 65,8 | 65,6 |
| H | 4,9 | 5,1. |

| $C_9H_8O_3$ | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9,9 | 9,2 9,3. |

Uebrigens gab sie mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure und mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure. Die letztere wurde analysirt und C 60,6, H 4,6 erhalten.

Die Salze dieser Säure entstehen auf demselben Wege, mit derselben Leichtigkeit, und gleichen den paracumarsauren vollkommen, so dafs, dürfte man von der hervorgehobenen Differenz im Wassergehalte absehen, man die Säure unbedingt für identisch mit der Paracumarsäure erklären würde.

Ueber die Methode ihrer Gewinnung theilte Herr Prof. Rochleder Folgendes mit:

„Wird Aloë mit ($^1/_{25}$ vom Gewicht) Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser goldgelb, und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Masse zurück, die krystallinisch ist."

„Sie wird mit Wasser ausgekocht und durch ein nasses Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden mit Thierkohle bis zur Entfärbung behandelt."

Seiner Angabe nach ist jedoch die Ausbeute geringer als nach dem ersteren Verfahren.

# Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin;

von *Ed. Linnemann.*

Das in manchen Fällen eigenthümliche Verhalten des von Friedel aufgefundenen Isopropylalkohols, welches diesem Alkohole eine von dem Baue der normalen Alkohole verschiedene innere Construction zuzusprechen scheint, versprach einer Untersuchung über die Natur der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitenden mehratomigen Alkohole einen lohnenden Erfolg.

Es hat sich auch wirklich die interessante Thatsache ergeben, dafs der Isopropylalkohol mit besonderer Leichtigkeit in mehratomige Alkohole übergeführt werden kann; und ferner, dafs der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitende zweiatomige Alkohol identisch mit dem gewöhnlichen Propylglycol ist, eben so wie der von dem Isopropylalkohol sich ableitende dreiatomige Alkohol identisch mit dem Glycerin ist.

Die Ueberführung des Isopropylalkohols in Propylglycol und in Glycerin ergänzt die Versuche von Wurtz und Erlenmeyer, welcher erstere den Propylglycol und letzterer das Glycerin zu Isopropylalkohol reducirt haben.

Ehe ich in dem Nachfolgenden die Einzelheiten zusammenstelle, schicke ich einen Bericht voraus über den von mir eingeschlagenen Weg zur Darstellung und Reinigung des Isopropylalkohols, so wie über die Eigenschaften einiger Aetherarten desselben.

Das zur Darstellung des Alkohols dienende Aceton war ein reines, aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 1) | 2) |
| $C_6$ | 36 | 60,00 | 59,93 | 59,89 |
| $H_8$ | 8 | 13,33 | 13,54 | 13,50 |
| $O$ | 16 | 26,67 | — | — |
| | 60 | 100,00. | | |

Es scheinen mehrere Hydrate des Isopropylalkohols zu bestehen; es sind wenigstens drei derselben beobachtet:

$3\,C_6H_8O + 2\,H_2O$. Dieses Hydrat wird erhalten, wenn man wässerigen Isopropylalkohol vorsichtig aus dem Wasserbade destillirt. Es siedet unter 0,738 Meter Quecksilberdruck bei 78 bis 80° und besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,832. Es wird bei — 20° nicht fest.

Die Analyse ergab:

0,2875 Grm. gaben 0,5225 $CO_2$ und 0,3460 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 50,00 | 49,56 |
| $H_{28}$ | 28 | 12,96 | 13,37 |
| $O_5$ | 80 | 37,03 | — |
| | 216 | 100,00. | |

$2\,C_6H_8O + H_2O$. Dieses Hydrat ist bereits von Erlenmeyer*) beobachtet worden; es entsteht bei unvollständigem Entwässern des erstgenannten Hydrates mit kohlensaurem Kali. Es siedet bei 80°.

$3\,C_6H_8O + H_2O$. Dieses Hydrat scheint der bei 81° siedende Theil eines mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässerten Isopropylalkohols darzustellen. Das spec. Gewicht dieses Hydrates wurde bei + 15° zu 0,800 gefunden**).

Die Analyse ergab:

*) Diese Annalen CXXVI, 308.

**) Der von Berthelot beschriebene, aus Propylen gewonnene und bei 81 bis 82° siedende Isopropylalkohol, dessen spec. Gewicht bei + 17° = 0,817 gefunden wurde, scheint dieses Hydrat gewesen zu sein.

0,2455 Grm. gaben 0,4875 $CO_2$ und 0,2963 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 54,54 | 54,15 |
| $H_{26}$ | 26 | 13,13 | 13,40 |
| $O_4$ | 64 | 32,32 | — |
| | 198 | 100,00. | |

„Isopropylbromür", $C_3H_7Br$. Dieser Aether wurde durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von mit Bromwasserstoffsäuregas gesättigtem Isopropylalkohol auf 150° dargestellt. Bei dieser Einwirkung bildete sich bei ganz schwacher Verkohlung eine geringe Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Propylengas.

Das Isopropylbromür ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Bromoform ähnlich riechende, ziemlich flüchtige Flüssigkeit. Es siedet unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 60 bis 63°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 13° zu 1,320 gefunden, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Mit Wasser gemischt und aus dem Wasserbade destillirt siedet es bei 54 bis 55°.

Die Analyse ergab :

0,6630 Grm. gaben 1,0140 AgBr.

0,6095 Grm. gaben 0,6525 $CO_2$ und 0,3180 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 29,27 | 29,19 |
| $H_7$ | 7 | 5,69 | 5,79 |
| Br | 80 | 65,03 | 65,08 |
| | 123 | 100,00. | |

„Isopropyljodür", $C_3H_7Jd$. Durch Destillation des Alkohols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt bildet es eine farblose Flüssigkeit, die unter 0,735 Meter Quecksilberdruck bei 89 bis 90° siedet und bei + 15° das spec. Gewicht von 1,70 besitzt.

„Isopropylchlorür", $C_3H_7Cl$. Zur Darstellung dieser Substanz wurden gleiche Volumina Isopropylalkohol und concen-

trirter Salzsäure gemischt, diese Mischung mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Auch hierbei bildete sich eine kleine Menge eines brennbaren Gases.

Das Isopropylchlorür stellt eine leichte, farblose, sehr flüchtige und leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Es siedet unter 0,741 Meter Quecksilberdruck bei 36 bis 38° und besitzt bei + 10° das spec. Gewicht von 0,874.

Eine Chlorbestimmung ergab :

0,3970 Grm. gaben 0,7345 AgCl.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 45,85 | — |
| $H_5$ | 5 | 8,91 | — |
| Cl | 35,5 | 45,22 | 45,07 |
| | 76,5. | | |

Die Eigenschaften des Isopropylalkohols und seiner Derivate sind von verschiedenen Beobachtern nicht ganz übereinstimmend angegeben. Ich füge nachfolgende Tabelle bei, welche diese Angaben zusammenstellt, und welche gleichzeitig die Muttersubstanzen anzeigt, aus welchen das betreffende Präparat dargestellt war.

| Muttersubstanz : | Siedepunkt : | spec. Gew. : | Beobachter : |
|---|---|---|---|
| | *Isopropylalkohol.* | | |
| Aceton . . . . . | 86 bis 88° | — | Friedel [1]) |
| Aceton . . . . . | 83 „ 84 | 0,791 bei +15° | Linnemann |
| Propylen . . . . . | 81 „ 82 | 0,817 „ +17° | Berthelot |
| Glycerin, Jodpropyl . . | 82 „ 85 | — | Erlenmeyer [2]) |
| Jodallyl, Jodpropyl . . | 85 „ 88 | — | Simpson [3]) |
| | *Isopropyljodür.* | | |
| Aceton-Isopropylalkohol | 90 bis 95° | — | Friedel [4]) |
| Aceton-Isopropylalkohol | 89 „ 90 | 1,70 bei +15° | Linnemann |
| Glycerin . . . . . | 89° | 1,714 „ +16° | Erlenmeyer [5]) |

[1]) Diese Annalen CXXIV, 324.
[2]) Daselbst CXXVI, 309.
[3]) Daselbst CXXIX, 128.
[4]) Daselbst CXXIV, 324.
[5]) Daselbst CXXVI, 309.

| Muttersubstanz : | Siedepunkt : | spec. Gew. : | Beobachter : |
|---|---|---|---|
| | *Isopropyljodür.* | | |
| Glycerin . . . . . | 89 bis 90° | 1,710bei+15° | Linnemann [1]) |
| Glycerin-Jodallyl [*]) | 92 „ 94 | 1,73 | Simpson [2]) |
| Glycerin-Acroleïn-Isopropylalkohol . . . . | 89 „ 90 | 1,69 bei + 15° | Linnemann [3]) |
| Propylen-Propylglycol | 98° | 1,725 „ + 0° | Wurtz [4]) |
| | *Isopropylbromür.* | | |
| Aceton-Isopropylalkohol | 60 bis 63° | — | Friedel [5]) |
| Aceton-Isopropylalkohol | 60 „ 63 | 1,32 bei +13° | Linnemann |
| Aceton-Isopropylalkohol | 60 „ 62 | 1,33 „ +21° | Linnemann [6]) |
| | *Isopropylchlorür.* | | |
| Aceton-Isopropylalkohol | 36 bis 38° | 0,874bei+10° | Linnemann |
| Propylen . . . . . | gegen 40° | — | Berthelot |

[1]) Diese Annalen Supplementbd. III, 267.
[2]) Daselbst CXXIX, 128.
[3]) Daselbst CXXIX, 265.
[4]) Daselbst CXXIX, 265.
[5]) Compt. rend. LX, 346.
[6]) Diese Annalen CXXXIII, 133.

Die Untersuchung über die Wirkung des Broms auf Isopropylalkohol war Gegenstand der ersten Versuche, welche ich in der bereits im Eingange ausgesprochenen Absicht anstellte.

Es war hier möglich, einen „zweifach-gebromten Isopropylalkohol“ zu erhalten, vielleicht identisch mit dem Dibromhydrin. Ich habe früher diese Vermuthung schon ausgesprochen [**]) und dann später in einer vorläufigen Notiz †)

[*]) Das von Simpson beschriebene Isopropyljodür enthielt, wie aus der Analyse, dem Siedepunkte und dem spec. Gewichte hervorgeht, noch etwas Jodallyl. Der von ihm beschriebene Isopropylalkohol also gleichfalls etwas Allylalkohol, wodurch sich der höhere Siedepunkt erklärt. Auch für die Abweichung in den Beobachtungen anderer Beobachter mag der Grund eher in der Gegenwart geringer Mengen fremder Substanzen gesucht werden, als in einer wirklichen Verschiedenheit der hier verglichenen Substanzen; so enthielt z. B. Berthelot's Alkohol noch Wasser.

[**]) Diese Annalen CXXXIII, 11.

†) Daselbst CXXXIII, 133.

mitgetheilt, dafs man kein Dibromhydrin oder eine gleich zusammengesetzte Substanz erhält, sondern dafs die Wirkung des Broms auf den Isopropylalkohol in einem anderen Sinne verläuft. Ich lasse hier die Einzelheiten dieser Untersuchung nachfolgen.

Reiner wasserfreier Isopropylalkohol wurde allmälig mit der fünffachen Gewichtsmenge Brom versetzt. Diese Gewichtsverhältnisse entsprachen 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Alkohol. Sobald das Brom nicht mehr merklich einwirkte, was bei Zusatz der ersten Mengen Brom unter Erwärmung ziemlich lebhaft geschah, wurde das Ganze im Wasserbade erwärmt; hierbei entwich Bromwasserstoffsäure, es destillirte eine flüchtige Flüssigkeit, der Rest des Broms verschwand und das im Destillationsgefäfs Zurückbleibende trennte sich in zwei Schichten. Das Destillat wurde mit dem Zurückgebliebenen vereinigt, das Ganze mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Oel gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt einen heftig zu Thränen reizenden Geruch, fängt unterhalb 60° an zu sieden und bei fortgesetzter Destillation steigt der Siedepunkt allmälig bis gegen 200°; bei 160° tritt jedoch schon Verkohlung ein, unter gleichzeitiger Entwickelung von Bromwasserstoff.

Die riechenden, höher siedenden und bei der Destillation sich zersetzenden Theile werden durch concentrirte Kalilauge, unter Erwärmung und schwacher Bräunung zerstört, indem die niedriger siedenden Theile, unzersetzt, als eine angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit zurückbleiben.

Diese Flüssigkeit liefs sich durch Destillation in zwei verschiedene Körper zerlegen : in eine unter 100° siedende und in eine bei 140 bis 145° siedende Substanz. Die erstere war „Isopropylbromür“. Es stellt eine farblose, leichtbewegliche, bei 60 bis 62° siedende Flüssigkeit dar, deren spec. Gewicht bei + 21° zu 1,33 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

0,8000 Grm. gaben 1,2250 AgBr.

0,5325 Grm. gaben 0,5665 $CO_2$ und 0,2898 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 29,27 | 29,01 |
| $H_7$ | 7 | 5,69 | 6,04 |
| Br | 80 | 65,03 | 65,01 |
| | 123 | 100,00. | |

Die bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit liefs sich durch Destillation nicht weiter zerlegen; sie besafs den Geruch und näherungsweise auch die Zusammensetzung des „Bromoforms".

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat :

I. 0,5065 Grm. gaben 1,0780 AgBr.

II. 1,2500 Grm. gaben 2,6406 AgBr.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| C | 12 | — | — | — |
| H | 1 | — | — | — |
| $Br_3$ | 240 | 94,85 | 90,12 | 89,84 |
| | 253. | | | |

Das Bromoform war demnach mit einer anderen Substanz verunreinigt.

Wäre unter den Producten der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol Dibromhydrin gewesen, so hätte dieses bei der Behandlung mit Kalilauge in Epibromhydrin übergehen müssen, eine Substanz, die bei 140° siedet. Das bei 140 bis 145° siedende Bromoform (und reines Bromoform siedet etwas über 145°) konnte also möglicherweise Epibromhydrin enthalten. Dann hätte aber, bei Behandlung der Fraction 140 bis 145° mit rauchender Salzsäure, wenigstens eine kleine Menge des bei 197° siedenden Chlorbromhydrins entstehen müssen; diefs war nicht der Fall. Es hätte bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali wenigstens eine geringe Menge von über 100° siedender Substanz zu-

rückbleiben sollen, da Bromoform unter dieser Bedingung leicht, Epibromhydrin aber nur wenig zersetzt wird; auch diefs war nicht der Fall.

Dagegen wurde bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali unter Zerstörung des Bromoforms eine neue, und zwar unter 100° siedende Substanz erhalten. Diese Substanz konnte zwar nicht ganz vollkommen gereinigt werden, aber so viel wurde mit Sicherheit ermittelt, dafs sie nichts anderes als „Monobrompropylen" war.

Die das oben beschriebene, bei 140 bis 145° siedende „Bromoform" verunreinigende Substanz war demnach nichts anderes als „Propylenbromid", welches im reinen Zustande bei etwa 141° siedet, und welches ja bei Destillation über Aetzkali unter Bildung von „Monobrompropylen" zerlegt wird.

Die Bildung des Propylenbromids läfst sich bei directer Einwirkung des Broms auf Isopropylalkohol durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3H_8O + Br_2 = C_3H_6Br_2 + H_2O;$$

sie läfst sich aber auch erklären aus einer substituirenden Wirkung des Broms auf bereits gebildetes Isopropylbromür, wobei, wie ich später zeigen werde, allerdings leicht Propylenbromid entsteht.

Was nun das Bromoform selbst anbetrifft, so entsteht diefs offenbar erst bei Zerstörung des gebromten Acetons durch Kalilauge und scheint kein directes Product der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol zu sein.

Destillirt man das durch Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol entstandene Oel aus dem Wasserbade, so verflüchtigt sich das Isopropylbromür und das „gebromte Aceton" bleibt im Destillationsgefäfs zurück, gemischt mit etwas Propylenbromid. Aus dem Verhalten der hier zurückbleibenden Flüssigkeit bei fortgesetzter Destillation geht hervor, dafs man es nicht mit einem einzigen Bromsubstitutionsproducte

des Acetons zu thun hat, denn der Siedepunkt steigt ohne Unterlafs, unter gleichzeitiger, von Bromwasserstoffsäureentwickelung begleiteter Verkohlung.

Am Längsten erhält sich bei wiederholter Destillation das „einfach-gebromte Aceton", welches ich als eine stark zu Thränen reizende, bei 135 bis 150° siedende Flüssigkeit erhielt. Diese Flüssigkeit verkohlte noch bei jeder Destillation; sie konnte aufserdem nicht rein sein, denn sie enthielt, von anderen Verunreinigungen abgesehen, Propylenbromid.

Dafs hier jedoch wirklich ein Substitutionsproduct des Acetons vorlag, geht aus dem Umstande hervor, dafs bei Behandlung dieser Substanz mit Salzsäure und Zink Aceton erhalten wurde; Aceton, dem alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons eigen waren.

Die Producte der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol sind also folgende: Isopropylbromür, Propylenbromid und einfach- und mehrfach-gebromtes Aceton. Das Brom entzieht einem Theile des Alkohols Wasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Aceton und Bromwasserstoffsäure, und durch gegenseitige Einwirkung der nunmehr vorhandenen Substanzen entstehen schliefslich die genannten Endproducte.

Das Auffinden des Propylenbromids unter den Einwirkungsproducten von Brom auf Isopropylalkohol veranlafste, die Wirkung des Broms und des Chlors auf den Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure-Aether des Alkohols näher zu untersuchen.

Das Isopropylchlorür wird weder von Brom, noch von Chlor hinreichend angegriffen, als dafs es mir gelungen wäre, bestimmte Substitutionsproducte dieses Aethers zu erhalten.

Auf Isopropyljodür wirkten jedoch die genannten Haloïde sehr leicht ein, das Brom sogar sehr heftig. Ein besonderes Interesse bietet die Wirkung der Chlors dar.

Sei es, dafs man Chlorgas in Isopropyljodür einleite (bei Gegenwart von Wasser), oder dafs man das Jodür mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandele, in beiden Fällen erhält man mit besonderer Leichtigkeit eine Substanz von der Zusammensetzung des „zweifach-gechlorten Isopropylchlorürs", die identisch mit dem „Trichlorhydrin" ist.

Das zwischen 90 und 170° siedende Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür wird durch Destillation in eine unter 130° siedende, nicht weiter zerlegbare und etwa die Hälfte des Ganzen betragende Fraction *) und in eine zwischen 130 und 170° siedende Flüssigkeit zerlegt. Aus der letzteren Fraction wird zunächst die Hauptmenge als bei 150 bis 160° siedend gewonnen, und aus dieser Flüssigkeit durch wiederholte Destillation schliefslich die reine Substanz erhalten.

Das so gewonnene Trichlorhydrin stellt eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit dar, die unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 154 bis 159° siedet und deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,417 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

I. 0,9805 Grm. gaben 0,8735 $CO_2$ und 0,2997 HO.
0,4510 Grm. gaben 1,3145 AgCl.

II. 0,5025 Grm. gaben 1,4670 AgCl.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | 24,57 | 24,29 | — |
| $H_5$ | 5 | 3,41 | 3,39 | — |
| $Cl_3$ | 106,5 | 72,01 | 72,08 | 72,22 |
| | 147,5. | | | |

*) Wie aus dem Verhalten dieser Fraction gegen Kali hervorzugehen scheint, ist sie ein Gemenge von Isopropylchlorür, einfach-gechlortem Isopropylchlorür (Propylenchlorid?) und Trichlorhydrin; sie enthält aufserdem noch etwas Jod.

Aufser der Uebereinstimmung, welche sich in Bezug auf Siedepunkt und spec. Gewicht zwischen dem aus Isopropyljodür erhaltenen Trichlorhydrin und dem direct aus Glycerin dargestellten bemerklich macht, zeigt die hier beschriebene Substanz auch dasselbe Verhalten gegen Natrium und gegen Aetzkali, wie das aus Glycerin dargestellte Chlorid selbst. Bei Einwirkung auf Natrium wurde das stark riechende, auf Wasser schwimmende, gegen 60° siedende Allyl erhalten; bei Einwirkung auf Kali der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther. Die letztere Substanz wurde im nicht ganz reinen Zustande als eine zwischen 90 und 115° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich aber, wie der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther, direct mit Brom vereinigte, zu einer über 200° siedenden Flüssigkeit.

Der Uebergang vom Isopropyljodür zum Trichlorhydrin, von einem Derivate des Isopropylalkohols zu einem Abkömmlinge des Glycerins, ist in Bezug auf die Synthese des Glycerins von grofsem Interesse.

Leider ist bis jetzt kein Weg bekannt, um aus dem Trichlorhydrin wieder Glycerin zu regeneriren. Nach Berthelot soll diese Umwandlung zwar durch Silberoxyd und Wasser bewerkstelligt werden können, allein in neuester Zeit von Geuther *) angestellte Versuche haben diese Angabe nicht bestätigen können. Das Verhalten des aus Isopropyljodür dargestellten Trichlorhydrins gegen Silberoxyd und Wasser wurde bis jetzt noch nicht geprüft, da es an genügendem Materiale gebrach und von einem Versuche im Kleinen kein sicheres Resultat erwartet wurde.

Es dürfte übrigens ein anderer Weg zur Darstellung des Glycerins aus Trichlorhydrin geeignet sein. Ich ver-

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, achter Jahrgang, Heft 1, Bd. I (neue Folge), S. 29.

muthe, dafs sich der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Trichlorhydrin zu erhaltende „Diäthylglycidäther" mit Salzsäure zu „diäthylchlorwasserstoffsaurem Glycerinäther" vereinigen dürfte, und dafs man dann durch weitere Einwirkung dieser Substanz auf Natriumäthylat den Triäthylglycerinäther erhalten könnte. Ich werde diese Vermuthung in Kürze einer näheren Prüfung unterwerfen.

Ich will hier noch auf einen auffallenden Unterschied zwischen sonst analogen Chlor- und Bromderivaten aufmerksam machen.

Das Tribromhydrin, das Tribromallyl, das zweifach-gebromte Isopropylbromür und das Monobrompropylenbromid sind sämmtlich unter einander verschieden; das Trichlorhydrin, das Trichlorallyl, das zweifach-gechlorte Isopropylchlorür und das Monochlorpropylenchlorid sind sämmtlich unter einander identisch.

Die Identität des Dreifach-Chlorallyls mit dem Trichlorhydrin ist unlängst von Oppenheim *) nachgewiesen worden; die Identität des Monochlorpropylenchlorids kann ich auf Grund eines eigenen Versuches als höchst wahrscheinlich bezeichnen **). Die Uebereinstimmung der Eigenschaften des aus Isopropyljodür, aus Jodallyl und aus Glycerin gewonnenen Trichlorhydrins geht aus folgender Zusammenstellung hervor :

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 384.

**) Dieser Versuch wurde mit einem zwischen 20 und 40° siedenden, durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Aceton erhaltenen Monochlorpropylen angestellt. Dieses Chlorür verbindet sich begierig mit Chlor zu einer zwischen 60 und 170° siedenden Flüssigkeit, die einer Zerlegung durch fractionirte Destillation eine besondere Schwierigkeit entgegensetzt. Ein grofser Theil der Flüssigkeit siedet in der Umgegend von 100°; aus den höher siedenden Antheilen wurde eine Fraction 140 bis 150, eine Fraction 150 bis 160° und eine Fraction 160 bis 170° abgeschieden. Die

*Trichlorhydrin :*

| | Siedepunkt | spec. Gewicht |
|---|---|---|
| Aus Glycerin . . . . . | 155° | 1,40 bei + 8° |
| „ Jodallyl . . . . | 154 bis 157° | 1,41 „ + 0° |
| „ Isopropyljodür . . | 154 „ 159° | 1,417 „ +15°. |

Während, wie wir hier sehen, das Chlor vorwiegend substituirend auf das Isopropyljodür einwirkt, beschränkt sich die Wirkung des Broms mehr darauf, einfach nur das Jod zu verdrängen, indem Isopropylbromür gebildet wird. Diese Umwandlung erfolgt unter heftiger Reaction und fast vollständiger Abscheidung des Jods. Das durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodür erhaltene Isopropylbromür besitzt denselben Siedepunkt und dasselbe spec. Gewicht, wie das direct aus dem Alkohol dargestellte Bromür. Neben Isopropylbromür entsteht gleichzeitig eine kleine Menge von „einfach-gebromtem Isopropylbromür", nämlich „Propylenbromid".

Dieses Resultat veranlafste mich, nunmehr die Bromsubstitutionsproducte des Isopropylbromürs zu untersuchen.

Ich beschreibe zunächst das „einfach-gebromte Isopropylbromür", welches ich durch Erwärmen gleicher Molecule Brom und Isopropylbromür darzustellen versuchte. Erwärmt man ein nach den angegebenen Verhältnissen dargestelltes Gemenge beider Substanzen bei Gegenwart von Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°, so ist das Brom schon nach Verlauf der ersten halben Stunde vollständig

---

Fraction 160 bis 170° enthält 74,03 pC. Chlor, 150 bis 160° 71,85 pC. Chlor, 140 bis 150° 71,10 pC. Chlor. Die Fraction 150 bis 160° nähert sich also in ihrer Zusammensetzung dem Trichlorhydrin, dieses verlangt 72,01 pC. Chlor. Das spec. Gewicht der Fraction 150 bis 160° wurde bei + 15° zu 1,410 gefunden, das spec. Gewicht des Trichlorhydrins bei + 8° zu 1,40. In Uebereinstimmung hiermit characterisirte auch das Verhalten gegen Natrium und Aetzkali jene Fraction 150 bis 160° als Trichlorhydrin, wenn auch der aus ihr gewonnene zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther nicht ganz rein war.

verschwunden. Unter diesen Bedingungen findet jedoch keine glatte Reaction statt, in dem Sinne, dafs alles Isopropylbromür in einfach-gebromtes Bromür übergeführt würde; ein nicht unbeträchtlicher Theil geht in mehrfach-gebromtes Bromür über, während dem ein entsprechender Theil des Isoproprylbromürs unzersetzt bleibt. Zur Absonderung des einfach-gebromten Isopropylbromürs scheidet man zunächst alles unter 180° Siedende ab, schüttelt dieses Destillat mit concentrirter Kalilauge und gewinnt aus dem hierbei unzersetzt Zurückbleibenden durch oft wiederholtes Fractioniren die Substanz rein.

Das „einfach-gebromte Isopropylbromür" stellt eine farblose ölartige Flüssigkeit dar, von schwachem laugenartigem Geruche. Es siedet unter einem Quecksilberdrucke von 0,740 Meter bei 140 bis 143°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 15° zu 1,954 gefunden, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Die Analyse ergab Folgendes :

I. 0,4920 Grm. gaben 0,9155 AgBr.
0,6255 Grm. gaben 0,4018 $CO_2$ und 0,1690 HO.

II. 0,5135 Grm. gaben 0,9572 AgBr.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | 17,82 | 17,51 | — |
| $H_6$ | 6 | 2,97 | 3,00 | — |
| $Br_2$ | 160 | 79,20 | 79,16 | 79,33 |
| | 202 | 100,00. | | |

Ich mache zunächst darauf aufmerksam, dafs der hier angeführte Siedepunkt des einfach-gebromten Isopropylbromürs, dessen Identität mit dem Propylenbromid ich bereits erwähnt habe, etwas abweicht von dem Siedepunkt des Propylenbromids, so wie man diesen in Lehrbüchern aufgezeichnet findet, nämlich zu 145°. Allein die Angaben ver-

schiedener Beobachter entbehren durchaus genügender Uebereinstimmung, als dafs man gerade 145° als den richtigen Siedepunkt des Propylenbromids annehmen dürfte. Ich stelle die Angaben verschiedener Beobachter vergleichend zusammen, und füge noch eine eigene Beobachtung hinzu über die Eigenschaften eines Propylenbromids, welches aus einem mit Hülfe von Jodallyl gewonnenem Propylengas dargestellt war.

*Propylenbromid.*

| Muttersubstanz : | Siedepunkt : | spec. Gewicht : | Beobachter : |
|---|---|---|---|
| Valeriansäure . . . | 143 bis 145°*) | — | Hofmann [1]) |
| Pelargonsäure . . . | 143 „ 144°*) | — | Cahours [2]) |
| Pelargonsäure . . . | 145° | 1,974 | Cahours [3]) |
| Amylalkohol . . . | 143°*) | 1,70 bei + 20° | Reynolds [4]) |
| Amylalkohol . . . | 140 bis 144°†) | — | Wurtz [5]) |
| Isopropylbromür . . | 140 „ 143° | 1,954 bei + 15° | Linnemann |
| Jodallyl . . . . . | 140 „ 142° | 1,950 „ + 16° | Linnemann |

[1]) Diese Annalen LXXVII, 162.
[2]) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 402.
[3]) Daselbst für 1850, 496.
[4]) Diese Annalen LXXVII, 120.
[5]) Daselbst CIV, 245.

Das reine Propylenbromid siedet demnach jedenfalls niedriger als bei 145°.

Die nachfolgenden Versuche stellten die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs und des Propylenbromids fest.

„Das einfach-gebromte Isopropylbromür wird von essigsaurem Silberoxyd bei Gegenwart von Eisessig schon bei 100° leicht unter Bildung von Bromsilber und Diacetylpropyl-

*) Abgeschieden aus einem zwischen 130 und 160° siedenden Gemenge mehrerer durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n}Br_2$ ausgedrückten Verbindung.

†) Die Hauptmenge ging bei etwa 140° über. Die Analyse der Fraction 140 bis 144° enthielt noch etwas zu viel Kohlenstoff.

glycol zerlegt. Gleichzeitig entsteht jedoch eine nicht unbedeutende Menge von Monobrompropylen ($C_3H_5Br$). Der genannte Aether des Propylglycols wurde als eine schwach gelbliche, ölige, bei 180 bis 185° siedende Flüssigkeit erhalten, die schwerer als Wasser und in demselben unlöslich war."

„Auf frisch gefälltes Silberoxyd wirkt das einfach-gebromte Isopropylbromür unter keiner Bedingung ein, dagegen leicht auf eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd *). Auf andere Weise dargestelltes Propylenbromid verhält sich ganz gleich".

„Alkoholische Kalilösung zerlegt das einfach-gebromte Isopropylbromür leicht in Bromwasserstoffsäure und „Monobrompropylen". Zweckmäfsiger ist es, diese letztere Substanz durch wiederholte Destillation über fein gepulvertes Aetzkali darzustellen".

Das solcherweise aus dem einfach-gebromten Isopropylbromür dargestellte „Monobrompropylen" ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich laugenartigem Geruche. Es siedet unter 0,743 Meter Quecksilberdruck bei 56 bis 58°. Das spec. Gewicht wurde bei + 13° zu 1,40 gefunden. Es verbindet sich direct mit Brom. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,5955 Grm. gaben 0,9260 AgBr.

0,5785 Grm. gaben 0,6245 $CO_2$ und 0,2340 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 29,75 | 29,48 |
| $H_5$ | 5 | 4,13 | 4,40 |
| Br | 80 | 66,11 | 66,16 |
| | 121 | 100,00. | |

*) Auch Bromäthylen wirkt in alkoholischer Lösung so leicht auf salpetersaures Silberoxyd ein. Was bei dieser Reaction aus den Bromiden wird, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Auch in Bezug auf die Eigenschaften des Monobrompropylens weichen die Angaben von einander ab, wie folgende Zusammenstellung verräth:

*Monobrompropylen.*

| Muttersubstanz: | Siedepunkt: | spec. Gewicht: | Beobachter: |
|---|---|---|---|
| Pelargonsäure-Propylen-Propylenbromid | 62° | 1,472 | Cahours [1]) |
| Amylalkohol-Propylen-Propylenbromid | 55 bis 56° | — | Reynolds [2]) |
| Isopropylbromür-Propylenbromid . . . | 56 „ 58° | 1,410 bei + 14° | Linnemann |
| Jodallyl-Propylen-Propylenbromid [*]) . . | 56 „ 59° | 1,400 „ + 15° | Linnemann |

[1]) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, S. 486.

[2]) Diese Annalen LXXVII, 123.

Ich habe das aus einfach-gebromtem Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen ferner mit Brom verbunden und so Brompropylenbromid erzeugt: $C_3H_5Br, Br_2$.

Ich erhielt diese Substanz als eine farblose, nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Unter 0,745 Meter Quecksilberdruck ging sie vollkommen zwischen 194 und 196° über. Das spec. Gewicht wurde bei + 10° zu 2,390 gefunden. Die Substanz wird bei — 25° noch nicht fest. Aus nachfolgender Zusammenstellung geht hervor, dafs sie identisch ist mit dem von Wurtz dargestellten einfach-gebromten Propylenbromid und Brompropylenbromid.

[*]) Dieses Monobrompropylen war aus dem früher besprochenen, vermittelst Jodallyl gewonnenen, bei 140 bis 142° siedenden Propylenbromid durch Destillation über gepulvertes Aetzkali dargestellt. Das Product ist eine zwischen 50 bis 70° siedende Flüssigkeit, von welcher die Hauptmenge zwischen 56 bis 59° übergeht.

| Muttersubstanz : | Bezeichnung der Entstehung nach | Siedep. : | spec. Gewicht : | Beobachter : |
|---|---|---|---|---|
| Monobrompropylen | (Brompropylenbromid) | 195° | 2,392 bei + 23° | Wurtz [1]) |
| Propylenbromid | (einf.-gebromtes Propylenbromid) | 195° | 2,392 „ + 23° | Wurtz |
| Propylenbromid | (einf.-gebromtes Propylenbromid) | 192° | 2,336 | Cahours [2]) |
| Isopropylbromür | (Brompropylenbromid) | 194bis196° | 2,390 „ + 10° | Linnemann |

[1]) Diese Annalen CIV, 246.

[2]) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

Die bis nun hier beschriebenen Versuche beweisen zur Genüge die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs mit dem Propylenbromid.

Propylenbromid, Monobrompropylen und Brompropylenbromid sind also Substanzen, die wir vom Isopropylalkohol ausgehend künstlich darstellen können; es schien defshalb nicht uninteressant, etwas weiter zu verfolgen, welche andere Substanzen, namentlich aus dem Monobrompropylen und aus dem Brompropylenbromid weiterhin noch darstellbar sind. Das Resultat einiger in dieser Richtung angestellten Versuche ist in dem Nachfolgenden enthalten.

Das Brompropylenbromid : $C_3H_5.Br.Br_2$, wirkt in alkoholischer Lösung leicht auf Silberoxyd ein, eben so leicht bei Gegenwart von Eisessig auf essigsaures Silber. Ich habe vorläufig nur die letztere Reaction verfolgt.

98,5 Grm. Brompropylenbromid wurden mit der doppelten Volummenge Eisessig und etwas mehr an essigsaurem Silber, als drei Moleculen auf ein Molecul Bromid entspricht, während 36 Stunden unter Luftdruck auf 110 bis 120° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit war alles Brompropylenbromid zerlegt, der Eisessig wurde von dem Bromsilber abfiltrirt und alles unter 130° Siedende abdestillirt. Der stark braun gefärbte Rückstand wurde auf Glycerin untersucht

und zu diesem Zwecke direct mit Aetzbaryt verseift. Es wurde wirklich neben einem braun gefärbten Harz eine syrupförmige Substanz erhalten, deren Menge jedoch zu gering war, um mit Sicherheit festzustellen, ob es wirklich Glycerin war. Das Hauptproduct der Einwirkung von Brompropylenbromid auf essigsaures Silber war in dem vorliegenden Versuche mit dem Eisessig überdestillirt. Man gewinnt diese Substanz durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser und theilweise Neutralisation der Essigsäure, wobei sie sich als eine schwere farblose Flüssigkeit absondert. Die Analyse führte zu der Formel : $C_3H_4, Br_2$, so dafs also die Wirkung des essigsauren Silbers auf Brompropylenbromid durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt ist :

$$C_3H_5.Br_2 + C_2H_3AgO_2 = AgBr + C_3H_4O_2 + C_3H_4Br_2.$$

Nach der Reinigung wurde die gedachte Bromverbindung als eine bei 127 bis 131° siedende Flüssigkeit erhalten, deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,98 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

I. 0,9072 Grm. gaben 1,7070 AgBr.

II. 0,2640 Grm. gaben 0,4965 AgBr.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | — | — | — |
| $H_4$ | 4 | — | — | — |
| $Br_2$ | 160 | 80,00 | 79,95 | 80,02 |
| | 200. | | | |

Beim Erhitzen mit Natrium lieferte dieses Bromid ein stark riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet die Bildung eines gelben Niederschlags verursachte, der alle Eigenschaften des so wohl characterisirten Allylenkupfers besafs.

Das beschriebene, aus Monobrompropylenbromid erhaltene, durch die Formel $C_3H_4Br_2$ ausgedrückte Bromid ist

somit nichts anderes als „Allylenbromid", dessen Siedepunkt und dessen spec. Gewicht es aufserdem auch besitzt *).

Ich kann hier auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, dafs das aus Isopropylbromür erhaltene Brompropylenbromid unter dem Einflusse von essigsaurem Silberoxyd gleichfalls in Allylenbromid übergeführt wird.

Dieses Resultat, dafs man bei Austritt von Bromwasserstoff aus dem Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid identische Substanz erhält, steht nicht ganz im Einklange mit früheren Versuchen von Cahours, der durch den Einfluss einer alkoholischen Kalilösung auf Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid gleich zusammengesetzte, von ihm als Dibrompropylen bezeichnete und bei 120° siedende Substanz erhielt. Ob diese von Cahours erhaltene Substanz wirklich verschieden war, oder nur ein unreines Allylenbromid darstellte, wird späteren Versuchen zu entscheiden bleiben. Ich glaube hier nur das hervorheben zu können, dafs es auch gerade Cahours' Angaben über den Siedepunkt des Monobrompropylens und des Brompropylenbromids sind, die von allen anderen Angaben am Meisten abweichen. Ein genaues vergleichendes Studium der Isomeren des Glycerinbromids wird künftighin gewifs noch Manches ergänzen und neue Gesichtspunkte aufdecken. Eine rasche Fortentwickelung wird überhaupt durch Nichts mehr gefördert werden können, als durch ein eingehend vergleichendes Studium isomerer Substanzen **).

---

*) Nach neueren Versuchen siedet das Allylenbromid bei 131° und besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 2,00.

**) Dafs diese Bemerkungen gerade besonderen Bezug auf die Isomeren des Glycerinbromids haben, dafür will ich nur ein Beispiel angeben. Das Tribromallyl, welches nach den schönen Versuchen von Wurtz so leicht bei Berührung mit essigsaurem Silber in Triacetin übergeht, wird in alkoholischer Lösung gleich-

Ich theile hier nun noch eine Reihe von Versuchen mit, die ich in derselben Absicht, welche Veranlassung war das Verhalten des Brompropylenbromids gegen essigsaures Silber zu untersuchen, mit dem Monobrompropylen angestellt habe.

Man hat diese Substanz und das Bromallyl vielfach für ein und denselben Körper gehalten. Cahours und Hofmann*) erachten das aus Allylalkohol dargestellte Bromür**) für identisch mit Monobrompropylen; ja L. Dusart***) erwähnt, bei Einwirkung von Monobrompropylen auf Rhodankalium Senföl erhalten zu haben.

Eine derartige Umwandlung des Monobrompropylens in eine Allylverbindung wäre von grofsem Interesse, nicht nur wegen der Beziehung, welche alsdann zwischen dem Propylglycol und dem Allylalkohol aufgedeckt würde, sondern auch in so fern, als damit ein Mittel gefunden wäre, von dem Isopropylalkohol zu dem nächst wasserstoffärmeren Alkohol,

---

falls sehr leicht, schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, von Silberoxyd vollkommen zersetzt. Es treten hierbei Bromsilber und metallisches Silber und so weit dieſs durch einen vorläufigen Versuch bis jetzt ermittelt wurde wenigstens drei neue organische Substanzen auf, jedoch kein Glycerin. Die Producte sind eine kleine Menge Allylenbromid, eine nicht unbedeutende Menge einer öligen, bei — 20° noch nicht fest werdenden, gegen — 200° siedenden Flüssigkeit, deren Natur bis jetzt noch nicht ermittelt ist, und endlich ein in Wasser leicht lösliches, sich leicht unter Abscheidung von Silber reducirendes Silbersalz, welches bei einer Silberbestimmung 51,05 pC. Silber ergab. Ein Silbersalz von der Zusammensetzung des glycerinsauren Silberoxydes verlangt 50,70 pC. Silber. Die Bildung eines derartigen Silbersalzes lieſse sich durch folgende Gleichung verstehen, mit welcher auch die Beobachtung einer reichlichen Silberabscheidung übereinstimmt:

$$C_3H_4Br_2 + 4\,Ag_2O = 3\,AgBr + 2\,Ag_2 + C_3H_5AgO_4.$$

*) Compt. rend. XLII, 217.

**) Leider liegen bis jetzt über die Eigenschaften des Bromallyls sonst keine Angaben vor.

***) Diese Annalen XCVII, 127.

dem Allylalkohol, überzugehen, und endlich auch in Bezug auf die Synthese des Glycerins aus Propylengas bei Passirung des Allylalkohols als Zwischenstation.

Die von mir angestellten Versuche ergaben nachfolgende Resultate, und ich kann auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, dafs sich das aus Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen in jeder Beziehung ganz gleich verhält wie ein aus anderen Substanzen dargestelltes.

„Das Monobrompropylen erleidet in Berührung mit Silberoxyd unter keiner Bedingung eine Veränderung."

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit oxalsaurem Silberoxyd und Aether auf 100°."

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit Rhodansilber auf 100°."

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 120 bis 130°."

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Kali oder Natron auf 150 bis 200°."

„Es geht nicht in Senföl über, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium mehrere Tage auf 120° erwärmt. (Es bildet sich hier nur eine sehr geringe Menge einer äufserst unangenehm nach Mercaptan riechenden, unter Verkohlung gegen 200° siedenden Flüssigkeit; die Hauptmenge des Monobrompropylens bleibt ganz unverändert.)"

„Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sprangen die Röhren in vier Fällen jedesmal."

„Das Monobrompropylen geht unter keiner Bedingung, weder in Berührung mit Jodsilber, noch in Berührung mit Jodkalium oder Jodammonium in Jodallyl über."

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das Monobrompropylen nicht in Allylalkohol übergeführt werden kann; die Frage nach der Identität des Monobrompropylens mit dem Allylbromür ist durch diese Versuche nicht entschieden worden.

Nach diesen, von der ursprünglichen Versuchsreihe sich etwas entfernenden und im Anhange an das einfach-gebromte Isopropylbromür mitgetheilten Versuchen kehre ich zu den Substitutionsproducten des Isopropylbromürs zurück.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür mit besonderer Leichtigkeit mehrfach-gebromte Substitutionsproducte entstehen. Auch habe ich bereits in einer kurzen Notiz *) mitgetheilt, durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür eine Flüssigkeit erhalten zu haben, deren Zusammensetzung den angewandten Mengen beider ursprünglichen Substanzen nach durch die Formel $C_3H_5Br_3$ ausgedrückt schien (eine Brombestimmung ergab 83,5 pC. Brom, die Rechnung verlangt 85,4 pC. Brom), und welche Substanz bei Einwirkung auf Silberoxyd unter anderen Producten Glycerin lieferte.

Eine nähere Untersuchung hat zunächst festgestellt, dafs man beim Erhitzen solcher Mengen von Brom und Isopropylbromür, wie sie die Darstellung eines zweifach-gebromten Productes erfordert, das gedachte Substitutionsproduct nicht rein erhält; sondern neben etwas unzersetztem Isopropylbromür ein Gemenge von einfach-, zweifach- und dreifach-gebromtem Substitutionsproduct.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit einer Substanz angestellt, welche durch Einwirkung von 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Isopropylbromür bei Gegenwart von Wasser erhalten war. Die Einwirkung wurde in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen und theils durch 6- bis 8stündiges Erwärmen auf 110°, theils durch kürzeres Erhitzen auf 150° bewerkstelligt. Das erhaltene Product wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es stellt eine farblose, oder schwach gelbliche, in Wasser untersinkende, etwas erstickend

*) Diese Annalen CXXXIII, 134.

riechende, bei höherer Temperatur an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit dar, leicht löslich in Aether, Weingeist und Benzol und bei — 40° noch nicht fest werdend. Die Analyse verschiedener Proben ergab nachfolgendes Resultat:

I. Bei 110° dargestellt, gewaschen und getrocknet:
   1) 0,7410 Grm. gaben 1,4200 AgBr.
   2) 1,2670 Grm. gaben 2,4280 AgBr.

II. Bei 110° dargestellt und zur Entfernung von etwas $C_3H_7Br$ längere Zeit im Wasserbad erwärmt:
   1) 0,7660 Grm. gaben 0,4043 $CO_2$ und 0,1430 HO.
   2) 0,5185 Grm. gaben 1,0185 AgBr.

III. Bei 150 bis 160° dargestellt und wie II behandelt:
   0,3525 Grm. gaben 0,6965 AgBr.

| | berechnet | | gefunden*) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I, 1) | I, 2) | II. | III. |
| $C_3$ | 36 | 12,81 | — | — | 14,39 | — |
| $H_5$ | 5 | 1,78 | — | — | 2,07 | — |
| $Br_3$ | 240 | 85,40 | 81,54 | 81,53 | 83,58 | 84,06 |
| | 281 | 100,00. | | | | |

Nach diesen Analysen war die Substanz kein reines zweifach-gebromtes Isopropylbromür. Die weitere Untersuchung ergab, dafs, wenn man die Substanz zu destilliren versucht, man zunächst etwas Isopropylbromür erhält; dann steigt der Siedepunkt rasch auf 138°, zwischen 138 und 145° geht etwas Propylenbromid über; von 145° erhebt sich der Siedepunkt allmälig auf 160°, dann rascher auf 180° und bei dieser Temperatur fängt auch schon die Zersetzung der Flüssigkeit an; es entwickelt sich Bromwasserstoff und Brom und unter einer stärker eintretenden Verkohlung geht die Flüssigkeit allmälig zwischen 180 und 230° über.

Hat man Alles unter 180° Siedende abdestillirt, so be-

*) Das zu diesen Versuchen gebrauchte Brom war nicht ganz frei von Jod und Chlor.

steht der Destillationsrückstand aus zweifach- und dreifach-gebromtem Isopropylbromür.

Ueberläfst man diesen Destillationsrückstand, in flachen Gefäfsen der Luft dargeboten, bei einer niederen Temperatur (— 3° bis — 5°) mehrere Wochen sich selbst, so verdunsten etwa 30 pC. desselben, und es krystallisirt dabei das „dreifach-gebromte Isopropylbromür" so reichlich aus, dafs das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Man prefst die ölige Mutterlauge, welche das noch unreine „zweifach-gebromte Isopropylbromür" darstellt, zwischen Papier ab, zieht die vom Papiere aufgesaugte Flüssigkeit wieder mit Benzol aus, und verdunstet das Benzol, wobei eine schwach braun gefärbte, etwas erstickend riechende Flüssigkeit zurückbleibt.

Diese Flüssigkeit stellt das „zweifach-gebromte Isopropylbromür", $C_3H_5Br_3$, dar. Es gelang mir bis jetzt nicht, die Substanz vollkommen zu reinigen. Nach oft wiederholter Destillation und Abscheidung der über 200° siedenden Theile erhält man sie als eine schwach gelbliche, in Wasser untersinkende, ölige Flüssigkeit, die zwischen 180 und 200° siedet. Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

I. 0,3090 Grm. gaben 0,6220 AgBr.
II. 0,2595 Grm. gaben 0,5057 AgBr.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_3$ | 36 | — | — | — |
| $H_5$ | 5 | — | — | — |
| $Br_3$ | 240 | 85,40 | 85,63 | 85,86 |
| | 281. | | | |

Wird das zweifach-gebromte Isopropylbromür in mit Wasser verdünntem Weingeist gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd im siedenden Wasserbade erwärmt, so bildet sich Bromsilber, etwas metallisches Silber, ein leicht lösliches Silbersalz, eine ölige, in Wasser unlösliche, über 150° siedende Flüssigkeit und Glycerin.

Nach Ausfällen des in der alkoholischen Lösung vorhandenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man das Glycerin als schwach braun gefärbten Syrup. Die bis jetzt erhaltenen Mengen von Glycerin waren zu gering, um die Substanz vollkommen zu reinigen; doch läfst das Verhalten dieses Syrups gegen Jodphosphor und gegen saures schwefelsaures Kali kaum einen Zweifel, dafs es Glycerin ist.

Derselbe glycerinhaltige, Jodallyl und Acroleïn liefernde Syrup wird bei Einwirkung von Silberoxyd auf den oben erwähnten „Destillationsrückstand" (zweifach- und dreifach-gebromtes Isopropylbromür) erhalten, wenn auch nur in geringerer Menge. Die Menge des bei Einwirkung von Silberoxyd auf zweifach-gebromtes Isopropylbromür sich bildenden Glycerins ist verhältnifsmäfsig sehr gering; die nebenbei entstehenden Producte sind so schwer zu reinigen, dafs es mir bis jetzt nicht gelang, ihre Natur zu ermitteln; ich mufste diefs späteren Versuchen überlassen, die noch Manches zu vervollständigen haben.

Das bromreichste Product, welches bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür entsteht, ist das dreifach-gebromte Isopropylbromür *). Diese Substanz krystallisirt unter den bereits erwähnten Bedingungen aus dem Destillationsrückstand des rohen mehrfach-gebromten Isopropylbromürs aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Das reine „dreifach-gebromte Isopropylbromür", $C_3H_4.Br_3.Br$, stellt eine in weifsen Nadeln krystallisirende Substanz dar.

---

*) Diese Substanz hielt ich anfangs für „Fünffach-Bromaceton", mit welchem sie fast gleichen Bromgehalt besitzt. Auch die Schmelzpunkte beider Substanzen liegen sich ziemlich nahe. Die Bildung des „Fünffach-Bromacetons" wäre bei vorhergehender Bildung von Isopropylalkohol durch Einwirkung des Isopropylbromürs auf Wasser denkbar.

Es besitzt namentlich im geschmolzenen Zustande einen scharfen beifsenden Geruch; es löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem Weingeist, mehr in siedendem, und läfst sich demnach aus siedendem Weingeiste umkrystallisiren. Es schmilzt bei + 69° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt; ohne starke Zersetzung läfst es sich nicht destilliren. Es geht unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoffsäure bei eintretender Verkohlung zwischen 230 bis 240° über.

Die Analyse bietet Schwierigkeit, da beim Erhitzen der Substanz eine bromhaltige Kohle entsteht, die selbst nach dem Rothglühen beim Kochen mit Schwefelsäure noch Bromwasserstoff entwickelt.

I. 0,3205 Grm. gaben 0,6600 AgBr.

II. 0,7255 Grm. gaben 1,4880 AgBr.

b) 0,3950 Grm. gaben 0,8085 AgBr.

0,3645 Grm. gaben 0,1255 $CO_2$ und 0,0325 HO.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | b) |
| $C_3$ | 36 | 10,00 | — | 9,39 | — |
| $H_4$ | 4 | 1,11 | — | 0,99 | — |
| $Br_4$ | 320 | 88,88 | 87,41 | 87,26 | 87,09 |
| | 360 | 100,00. | | | |

Das dreifach-gebromte Isopropylbromür wird von concentrirter Kalilauge unter heftiger Reaction, schwacher Bräunung und ohne Gasentwickelung vollkommen gelöst. In alkoholischer Lösung wird es von Silberoxyd sehr leicht unter Abscheidung von Silber und Bildung eines leicht reducirbaren Silbersalzes zersetzt. Bei Gegenwart von Eisessig zersetzt dieses Bromid essigsaures Silber ganz aufserordentlich leicht, indem nur Bromsilber, kein metallisches Silber entsteht. 20 Grm. dreifach-gebromtes Isopropylbromür in Eisessig gelöst, mit 40 Grm. essigsaurem Silberoxyd versetzt, waren schon bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen im Wasserbade vollkommen

zersetzt. Es gelang mir bei diesem Versuche nicht zu ermitteln, was eigentlich aus der ursprünglichen Substanz geworden; ein in Wasser unlöslicher ätherartiger Körper bildete sich nicht; der Ueberschufs des Eisessigs erschwerte das Auffinden der nun gebildeten Substanz.

Ich hoffe, das dreifach-gebromte Isopropylbromür, welches vielleicht identisch mit dem Bromide des kürzlich von Carius aufgefundenen Propyl-Phycits sein dürfte, unter anderen Bedingungen in reichlicherer Menge zu erhalten. Diese Substanz ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Körpern, deren Zusammensetzung durch dieselbe Formel $C_3H_4.Br_4$ ausgedrückt ist :

| | | spec. Gew. |
|---|---|---|
| Zweifach-gebromtes Propylenbromid*) . . . . . | bei 226° siedende Flüssigkeit | 2,26 |
| Bromverbindung des zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäthers**) . . . . . | bei 250-252° „ „ | 2,64 |
| Vierfach-Bromallylen***) . . | bei 225-230° „ „ | 2,94 |
| Dreifach-gebromtes Isopropylbromür . . . . . | feste, bei + 69° schmelzende Substanz | |

Es ist gewifs auffallend, dafs das dreifach-gebromte Isopropylbromür nicht identisch ist mit dem zweifach-gebromten Propylenbromid, da das einfach-gebromte Isopropylbromür doch nichts anderes als Propylenbromid ist. Es ist diefs ein auffallendes Beispiel, wie von einander verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Substitutionsproducte desselben Körpers entstehen können, dadurch, dafs in dem einen Falle von den zu ersetzenden Wasserstoffatomen eins nach dem

*) Cahours, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

**) Reboul, diese Annalen Supplementbd. I, 232.

***) Oppenheim, diese Annalen CXXXII, 126.

andern ersetzt wird, in dem anderen Falle aber alle auf einmal ersetzt werden.

Durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür lassen sich demnach zwei Reihen von Substitutionsproducten gewinnen, deren Parallelglieder zwar gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften aufweisen.

*Isopropylbromür*
$C_3H_7.Br.$

| Erste Reihe : | Zweite Reihe : |
|---|---|
| 1f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_6.Br_2$ | identisch mit $C_3H_6Br_2$ Propylenbromid |
| 2f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_5Br_2.Br$ | verschieden von $C_3H_5Br.Br_2$ 1f.-gebromtes Propylenbromid |
| 3f.-gebromtes Isopropylbromür $C_3H_4Br_3.Br$ | verschieden von $C_3H_4.Br_2.Br_2$ 2f.-gebromtes Propylenbromid. |

Ja für die durch die Formel $C_3H_4Br_4$ ausgedrückte Substanz ergiebt sich sogar, dafs man, von dem einen Isopropylbromür ausgehend, drei unter einander verschiedene, gleich zusammengesetzte Körper erhalten kann. Erstens : das „dreifach-gebromte Isopropylbromür", und zwar durch directe Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür. Zweitens : das „zweifach-gebromte Propylenbromid", durch vorläufige Darstellung von Propylenbromid aus Isopropylbromür. Drittens : das „Vierfach-Bromallylen", indem man zunächst Propylenbromid, aus diesem Monobrompropylen und Brompropylenbromid darstellt und letztere Substanz dann auf essigsaures Silber einwirken läfst, wobei man Allylenbromid erhält, welches sich dann mit Brom zu Vierfach-Bromallylen vereinigt.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, wie man, vom Aceton ausgehend, durch den Isopropylalkohol zum Propylenbromid, zum Monobrompropylen, zum Brompropylenbromid, zum Allylenbromid und schliefslich zum Allylen ge-

langen kann *). Wir haben so auf einem weiteren Wege dieselbe Substanz, das Allylen aus dem Aceton dargestellt, welches Borsche und Fittig **) auf kürzerem Wege, und noch früher Friedel ***) aus dem Aceton gewonnen haben.

Einer späteren Untersuchung bleibt es vorbehalten, den Weg vom Allylen wieder zurück zum Isopropylalkohol und zum Aceton aufzusuchen.

Sollte es einmal gelingen, das Allylen direct mit Jodwasserstoff zu verbinden und so Jodallyl zu erzeugen †) :

$$C_3H_4 + HJ = C_3H_5J,$$

so wäre somit auch der Uebergang vom Monobrompropylen zum Allylalkohol und zum Glycerin gefunden.

Ich habe in dem Vorliegenden gezeigt, wie man vom Aceton ausgehend zum Propylglycol gelangen kann. Das Umgekehrte hiervon, die Ueberführung des Propylglycols in Aceton, ist durch die von Wurtz ††) ausgeführte Reduction des Propylglycols zu Isopropyljodür ermöglicht; man hat nur dieses Jodür in Alkohol umzuwandeln, um aus diesem bei Oxydation Aceton zu erhalten. Da der Propylglycol eine Substanz ist, die sich künstlich erzeugen läfst, so kann man somit auch Isopropylalkohol und Aceton künstlich darstellen.

Wir hätten, von der Kohle ausgehend, dieselbe nur nach und nach in folgende Substanzen umzuwandeln, um schliefslich zum Aceton zu gelangen: Kohle, Kohlenoxyd, Ameisen-

---

*) Wie Sawitsch gezeigt hat, kann man vom Monobrompropylen direct, also mit Uebersprungung der hier angeführten Zwischenglieder, zum Allylen gelangen.

**) Diese Annalen CXXXIII, 111.

***) Wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Isopropyljodür.

†) Compt. rend. LIX, 294.

††) Diese Annalen Supplementbd. I, 381.

säure, ameisensaurer Baryt, Propylen, Propylenbromid, Diacetylpropylglycol, Propylglycol, Isopropyljodür, Isopropylalkohol, Aceton.

In so fern ich aber gezeigt habe, dafs man, vom Aceton ausgehend, mit Hülfe des Isopropylbromürs und seines Bromsubstitutionsproductes Glycerin erhalten kann, wäre also auch das Glycerin der Reihe derjenigen organischen Körper beizuzählen, welche man bis jetzt aus den Elementen darzustellen gelernt hat.

Ja die Synthese des Glycerins dürfte auf einem noch viel kürzeren Wege ausgeführt werden. Von dem künstlich darstellbaren Propylengase ausgehend läfst sich durch Vereinigung dieser Substanz mit Jodwasserstoffsäure direct Isopropyljodür gewinnen; dieses liefert aber beim Behandeln mit Chlor Trichlorhydrin und von diesem letzten Körper führt sicherlich ein kurzer Weg zum Glycerin.

Für die Gruppe von Alkoholen, welche drei Atome Kohlenstoff im Molecul enthalten, ist der Uebergang von dem einatomigen zum zweiatomigen und zum dreiatomigen Alkohol, zum Glycerin hin und von diesem wieder zurück zum Isopropylalkohol nunmehr aufgefunden.

Lemberg, October 1864 - Februar 1865; eingeschickt am 24. Mai 1865.

---

## Ein Vorlesungsversuch;

von *K. Kraut.*

Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millimeter Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so dafs eine Spirale entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale

wird in ein weithalsiges, auf dem Drahtnetz über der Lampe stehendes Kochglas von 450 Cubikcentimeter Inhalt gehängt, in welches man Ammoniakwasser von 20 pC. gieſst, so daſs die Spitze der Spirale über der Flüssigkeit hängt. Andererseits verbindet man die Ausströmungsöffnung eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mit einem gebogenen Glasrohr von 10 Millimeter lichter Weite, welches wenig in die Flüssigkeit eintaucht. Bringt man nun die Platinspirale zum Glühen und läſst Sauerstoff eintreten, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen und füllt das Kochglas zunächst mit weiſsen Dämpfen von salpetrigsaurem Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure; auch belegt sich das Glasrohr, welches das Sauerstoffgas einleitet, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigsaurem Ammoniak. Erwärmt man jetzt das Ammoniakwasser, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale auf's Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wiederum und so fort, so daſs sich der Versuch beliebig oft wiederholen läſst. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonika erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung unmittelbar *über* das Ammoniakwasser und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohrs, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen läſst. — Der Kork, welcher die Platinspirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kochglases gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

# Ueberführung des Benzols in Hexylen;

von *L. Carius.*

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs das Benzol, $C_6H_6$, indem es von dem Grenzverhältnisse $O_x C_n H_{2n+2}$ um sechs Einheiten entfernt ist, 3 Mol. Unterchlorigsäurehydrat, $\left(O\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right)_3$, direct assimiliren kann *). Die Untersuchung des entstehenden Phenylentrichlorhydrins, $\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}$, darf ich jetzt als ziemlich abgeschlossen betrachten und werde darüber demnächst ausführlich berichten. Das grofse Interesse, welches sich an die bisher bekanntlich auf keine Weise gelungene Verbindung der beiden grofsen Gruppen organischer Körper, der s. g. *aromatischen* und der *Fett*körper, durch einfache Reactionen knüpft, veranlafst mich indessen zu einer vorläufigen Mittheilung.

Phenylentrichlorhydrin ist das Chlorhydrin einer *zuckerähnlichen* Substanz, $O_6\Big\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}$, die ich daraus dargestellt habe. Letztere sowohl als das erwähnte Trichlorhydrin selbst werden durch Jodwasserstoff reducirt, wobei sich als einzige Producte jodwasserstoffsaures Hexylen oder unter gewissen Umständen Hexylen selbst bilden :

$$O_6\Big\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix} + (JH)_{12} = JH, C_6H_{12} + (OH_2)_6 + J_{12}$$

$$\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix} + (JH)_{12} = C_6H_{12} + (ClH)_3 + (OH_2)_3.$$

Damit ist also zum ersten Male der Zusammenhang durch einfache Reactionen jener beiden grofsen Körperklassen nachgewiesen, welchen ich schon früher **) voraussetzte und für den ich hoffen darf noch weitere Belege beibringen zu können.

*) Diese Annalen CXXVI, 203.

**) Daselbst CXXVI, 213.

# Untersuchungen über das Orcin;

von *V. de Luynes**).

Ich habe in einer vorhergehenden Arbeit dargethan, dafs das Orcin eine gröfsere Verwandtschaft zu den Basen hat, als man bis dahin vermuthet hatte. Bei der Fortsetzung dieser Versuche habe ich erkannt, dafs die wässerigen Orcinlösungen Kalk und Baryt in grofser Menge lösen. Diese Lösungen trüben sich bei dem Erwärmen oder bei dem Zusatz von wasserfreiem Alkohol; das sich Ausscheidende enthält Orcin und die angewendete Base. Aber diese Verbindungen verändern sich zu leicht an der Luft, als dafs es mir möglich gewesen wäre, sie weiter zu untersuchen. Ich mufste mich darauf beschränken, möglichst genau die Löslichkeit des Kalks in Orcinlösungen von verschiedenem Gehalt zu bestimmen.

Ich suchte sodann bestimmte Verbindungen des Orcins mit den Säuren zu erhalten. Diese Verbindungen scheinen sich bei der directen Einwirkung von Säuren auf Orcin nicht zu bilden; aber ich konnte sie indirect erhalten, indem ich Chloracetyl, Chlorbutyryl u. a. auf das Orcin einwirken liefs.

Bekanntlich haben nach dem letzteren Verfahren Laurent und Gerhardt das benzoësaure Phenol dargestellt, und Cahours nachher das essigsaure Phenol. Aber während die letzteren Verbindungen betrachtet werden können als entstanden aus Phenylhydrat durch Verbindung mit 1 Aeq. Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, leiten sich die entsprechenden Verbindungen des Orcins ab durch die Verbindung von 1 Aeq. dieser Substanz mit 2 Aeq. Säure unter Elimination von 4 Aeq. Wasser.

*) Compt. rend. LX, 920.

*Zweifach-essigsaures Orcin.* — Chloracetyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf gepulvertes wasserfreies Orcin ein; es entwickelt sich Chlorwasserstoff und es bildet sich zweifach-essigsaures Orcin :

$$C_{14}H_8O_4 + 2\,C_4H_3O_2Cl = C_{22}H_{12}O_8 + 2\,HCl.$$

Man wascht den Rückstand mit Wasser, um das überschüssige Chloracetyl zu zersetzen; man mengt ihn mit trockenem kohlensaurem Kali und behandelt mit Aether. Die ätherische Lösung giebt bei dem Verdunsten eine ölige Substanz, welche nach einiger Zeit in sehr deutlichen kleinen Nadeln krystallisirt. So dargestellt ist das zweifach-essigsaure Orcin farblos; sein Geschmack ist fade und süfslich; es schmilzt gegen 25° und macht auf Papier einen Flecken wie ein fetter Körper. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei dem Kochen mit Kalkmilch zersetzt es sich zu Orcin und essigsaurem Kalk. Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel :

$$C_{22}H_{12}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_4H_4O_4 - 4\,HO.$$

*Zweifach-buttersaures Orcin.* — Man erhält diese Verbindung, indem man Chlorbutyryl auf wasserfreies Orcin einwirken läfst, und reinigt sie wie die vorhergehende Verbindung. Sie ist farblos; sie schmeckt nur schwach und weniger angenehm als das zweifach-essigsaure Orcin; sie ist unlöslich in Wasser und leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Die Analyse stimmt mit der Formel :

$$C_{30}H_{20}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_8H_6O_4 - 4\,HO.$$

*Zweifach-benzoësaures Orcin.* — Chlorbenzoyl wirkt auf Orcin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber bei schwachem Erwärmen des Gemenges tritt Einwirkung ein, die sich alsdann von selbst fortsetzt. Die entstehende Verbindung wird in der angegebenen Art isolirt und gereinigt. — Das zweifach-benzoësaure Orcin ist farblos und geruchlos; es schmeckt sehr süfs. Es krystallisirt in Nadeln, welche

sehr harte strahlige kleine Massen bilden. Bei dem Kochen mit Wasser scheint es sich in demselben nicht zu lösen; es ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Nach der Analyse hat es die Formel :

$$C_{42}H_{16}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_{14}H_6O_4 - 4\,HO.$$

Das Chlorsuccinyl giebt unter denselben Umständen mit dem Orcin eine krystallinische Verbindung, welche ich noch nicht analysirt habe.

Aus meiner Untersuchung geht hervor, dafs das Orcin sich gegen Basen und Säuren nach Art der Phensäure verhält; aber während die letztere bei der Einwirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen nur 1 Aeq. Wasserstoff verliert, welches sie gegen 1 Aeq. des Säureradicals austauscht, nimmt das Orcin unter denselben Umständen 2 Aeq. des Säureradicals an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff auf. Betrachtet man also die Phensäure als ein einatomiges Phenol, so mufs man das Orcin zu den zweiatomigen Phenolen zählen.

Nach seiner Formel ist das Orcin mit der Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$ homolog; die letztere giebt mit den Chlorverbindungen von Säureradicalen Verbindungen, welche 2 Aeq. des Säureradicals enthalten; sie leitet sich von der Oxysalicylsäure in derselben Weise ab, wie das Phenol von der Salicylsäure. Man hat also wohl die Oxyphensäure als das der Phensäure entsprechende zweiatomige Phenol zu betrachten. Eben so ist das Orcin das zweiatomige Phenol, welches einem einatomigen Phenol $C_{14}H_8O_2$, das mit dem Cresylphenol identisch oder isomer ist, entspricht. Die folgenden Formeln lassen diese Beziehungen hervortreten :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Phenol | $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | Oxyphensäure | $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Phenol (?) | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | Orcin | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ |

Eine tiefer eingehende Untersuchung dieser Phenole läfst vielleicht bestimmter angeben, in welcher Richtung man

ihre Synthese versuchen mufs, welche in so inniger Beziehung zu der von einer grofsen Zahl von Farbstoffen steht.

Diese Versuche sind in dem Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt worden.

---

# Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

## 26) Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols;

von *C. Märcker.*

Von dem Toluol ausgehend kann man zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ erhalten, die in ihren Eigenschaften bedeutend von einander abweichen. Offenbar entspricht die Formel dieser isomeren Verbindungen dem Sulfhydrat des Benzylalkohols $C_7H_8O$, weshalb ich für sie den Namen Benzylsulfhydrat gewählt habe, obgleich dieser schon von Vogt*) einer $C_6H_6S$ zusammengesetzten Verbindung beigelegt ist. Zur Unterscheidung der beiden isomeren Körper bezeichne ich sie mit Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat.

*Benzylsulfhydrat*, $C_7H_8S$. — Es wird durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Chlortoluol oder Bromtoluol gewonnen. Ist die weingeistige Lösung sehr concentrirt, so geht die Einwirkung sogleich unter

*) Diese Annalen CXIX, 142.

starker Erwärmung vor sich; es scheidet sich Chlor- oder Bromkalium ab, zuweilen auch schon öliges Benzylsulfhydrat, welches man nach 24 Stunden durch Zusatz von Wasser fällt. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen, zur Analyse entweder im Vacuum getrocknet oder nach dem Schütteln mit Chlorcalcium rectificirt.

Eine dem Benzylsulfhydrat in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen gleichende Verbindung entsteht auch aus Chlortoluol und Kaliumsulfocarbonat, und nicht, wie ich vermuthete, Sulfocarbonsäure-Benzyläther.

Das Benzylsulfhydrat ist eine farblose, sehr stark das Licht brechende Flüssigkeit, von 1,058 specifischem Gewicht bei 20° C., die bei 194 bis 195° C. unzersetzt siedet, die den unangenehmen lauchartigen Geruch vieler organischen Schwefelverbindungen in hohem Grade besitzt und die Augen stark zu Thränen reitzt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleisuperoxydrohr lieferten :

I. 0,204 Grm. aus Chlortoluol und Kaliumsulfhydrat 0,5045 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

II. 0,2135 Grm. aus Chlortoluol und Kaliumsulfocarbonat 0,5375 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

III. 0,2355 Grm. des rectificirten Benzylsulfhydrats 0,5835 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

IV. 0,190 Grm. derselben Substanz gaben 0,4700 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

| Berechnet nach der Formel $C_7H_8S$ | | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 84 | 67,7 | 67,5 | 68,0 | 67,6 | 67,5 |
| H | 8 | 6,4 | 6,7 | 6,2 | 6,6 | 6,5 |
| S | 32 | 25,9 | — | — | — | — |
| | 124 | 100,0. | | | | |

Das Benzylsulfhydrat erhitzt sich bedeutend beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd unter Bildung einer Quecksilber-Verbindung, die aus heifsem absolutem Weingeist,

von welchem sie grofse Mengen zur Lösung bedarf, in langen seideglänzenden Nadeln krstallisirt. — Die Quecksilberbestimmung dieser Verbindung wurde zugleich mit der Verbrennung (mit chromsaurem Blei) ausgeführt, indem ein 4 Zoll langes Ende des Verbrennungsrohres aus dem vorderen Theil des Verbrennungsofens hervorragte, nach beendigter Verbrennung abgeschnitten, zuerst mit dem darin condensirten Quecksilber und darauf nach Entfernung des Quecksilbers gewogen wurde.

I. 0,5495 Grm. lieferten 0,808 Kohlensäure, 0,181 Wasser und 0,268 Quecksilber.

II. 0,333 Grm. aus destillirtem Sulfhydrat lieferten 0,4665 Kohlensäure, 0,1025 Wasser und 0,1505 Quecksilber.

| Berechnet nach der Formel $C_7H_7HgS$ | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| C | 84 | 37,6 | 37,1 | 38,2 |
| H | 7 | 3,1 | 3,5 | 3,4 |
| Hg | 100 | 44,8 | 45,1 | 45,2 |
| S | 32 | 14,5 | — | — |
| | 223 | 100,0. | | |

Eine weingeistige Sublimatlösung bringt in einer gleichen Lösung des Benzylsulfhydrates einen nicht sehr voluminösen, in Weingeist äufserst schwer löslichen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Sublimat mit dem Quecksilber-Mercaptid ist. Die Analyse wurde wie vorhin beschrieben ausgeführt, da aber im abgesprengten Stück des Verbrennungsrohrs hinter dem Quecksilberring sich noch ein Anflug von Sublimat zeigte, so mufste nach der Wägung dieser mit Wasser entfernt und das wieder getrocknete, das metallische Quecksilber noch enthaltende Rohr nochmals gewogen werden; die Gewichtsdifferenz giebt die Menge des Sublimats, die auf Quecksilber berechnet wurde.

0,467 Grm. lieferten 0,890 Grm. Kohlensäure, 0,0845 Wasser und 0,260 Quecksilber.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_7HgS$, HgCl | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 23,4 | 22,8 |
| H | 7 | 1,9 | 2,0 |
| Hg | 200 | 55,8 | 55,7 |
| Cl | 35,5 | 9,9 | — |
| S | 32 | 9,0 | — |
| | 358,5 | 100,0. | |

Nicht zu concentrirte Lösungen von essigsaurem Blei und Benzylsulfhydrat in siedendem Weingeist färben sich beim Vermischen gelb; beim Erkalten krystallisirt das Benzylsulfhydrat-Blei in hellgelben voluminösen Blättchen aus.

0,4045 Grm. gaben 0,2665 schwefelsaures Blei.

| | Berechnet für die Formel $C_7H_7PbS$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pb | 45,5 | 44,9. |

Mit anderen Metallsalzen giebt das Benzylsulfhydrat verschieden gefärbte Niederschläge :

| | |
|---|---|
| Weifser Niederschlag | Silber- und Cadmiumsalze. |
| Grüner Niederschlag | Nickel- und Kupfersalze. |
| Brauner Niederschlag | Eisen-, Kobalt-, Platin- und Goldsalze. |

Das Benzylsulfhydrat geht äufserst leicht durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in einen schön krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}S_2$, Benzylbisulfür, über, der weiter unten beschrieben wird.

*Metabenzylsulfhydrat*, $C_7H_8S$. — Nach der von Vogt beschriebenen Bereitungsweise für Sulfhydrate erhält man aus dem Sulfotoluolchlorür ein vom eben beschriebenen vollkommen verschiedenes Benzylsulfhydrat, das ich mit Metabenzylsulfhydrat bezeichne.

Toluol wurde mit rauchender Schwefelsäure vermischt, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt, das Filtrat durch Zusatz der genau hinreichenden Menge Sodalösung von Kalk befreit und die so gewonnene Lösung des Natriumsalzes zur staubigen Trockne gebracht. Das

Natriumsalz wurde mit Phosphorchlorid destillirt, das Destillat durch Erwärmen und Waschen mit Wasser von Phosphoroxychlorid befreit und endlich umkrystallisirt. Das *Sulfotoluolchlorür* krystallisirt aus Aether in grofsen farblosen Prismen, die in Wasser nicht, in Weingeist schwer löslich sind, bei 63 bis 64° C. schmelzen und zum gröfsten Theil unzersetzt destilliren. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur kaum, über 100° C. im zugeschmolzenen Rohr in einigen Stunden in Sulfotoluolsäure und Salzsäure.

0,2015 Grm. lieferten 0,3275 Kohlensäure und 0,670 Wasser.

0,197 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,146 Chlorsilber.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_7SO_2$ Cl | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 44,1 | 44,2 |
| H | 7 | 3,7 | 3,7 |
| S | 32 | 16,8 | — |
| O | 32 | 16,8 | — |
| Cl | 35,5 | 18,6 | 18,3 |
| | 190,5 | 100,0. | |

Dieses Sulfotoluolchlorür wurde mit überschüssigem Zink in einen Kolben gebracht und eine noch heifse Mischung von Wasser und Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaction war sehr heftig und mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich das Metabenzylsulfhydrat, welches sich in dem vorgelegten Kühlapparat condensirte; bei nachherigem Erhitzen gingen nur noch geringe Mengen über.

Der Rückstand enthielt noch einen viel schwerer flüchtigen Körper, $C_{14}H_{14}S_2$, der jedoch von dem vom Benzylsulfhydrat sich ableitendem Benzylbisulfür verschieden ist und weiter unten als Metabenzylbisulfür beschrieben wird.

Das *Metabenzylsulfhydrat* krystallisirt aus Aether in grofsen weifsen Blättern, die sich fettig anfühlen lassen und einen eigenthümlichen starken Geruch, sehr verschieden von dem

des anderen Sulfhydrates, besitzen. In Aether ist es leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser nicht löslich; seine Krystallisationsfähigkeit ist ausgezeichnet; schon aus sehr geringen Mengen der Lösung setzt es sich in schönen Krystallen ab. Es schmilzt bei 42,5°, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und destillirt auch für sich unzersetzt.

I. 0,221 Grm. lieferten 0,5505 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.
II. 0,141 Grm. lieferten 0,315 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_8S$ | | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| C | 84 | 67,7 | 67,9 | 68,0 |
| H | 8 | 6,4 | 6,7 | 6,8 |
| S | 32 | 25,9 | — | — |
| | 124 | 100,0. | | |

Die weingeistige Lösung erwärmt sich beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd und dieses wird in das Mercaptid verwandelt, das sich aus der Lösung in einer grofsen Menge heifsen Weingeists in weifsen Blättern von prächtigem Atlasglanz abscheidet.

0,361 Grm. lieferten 0,4885 Kohlensäure, 0,0985 Wasser und 0,1625 Quecksilber.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_7HgS$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 37,6 | 36,9 |
| H | 7 | 3,1 | 3,0 |
| Hg | 100 | 44,8 | 45,1 |
| S | 32 | 14,5 | — |
| | 223 | 100,0. | |

Beim Vermischen der heifsen weingeistigen Lösung des Metabenzylsulfhydrats mit einer weingeistigen Sublimatlösung krystallisirt sofort die Verbindung $C_7H_7HgS$, HgCl in seideglänzenden Blättchen heraus.

0,540 Grm. lieferten 0,459 Kohlensäure, 0,098 Wasser und 0,2965 Quecksilber.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_7HgS$, HgCl | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 23,4 | 23,2 |
| H | 7 | 1,9 | 2,0 |
| Hg | 200 | 55,8 | 54,9 |
| S | 32 | 9,0 | — |
| Cl | 35,5 | 9,9 | — |
| | 358,5 | 100,0. | |

Bleisalze fällen aus einer weingeistigen Lösung des Metabenzylsulfhydrats das Bleimetabenzylsulfhydrat in prachtvoll orangegelben Flocken; diese Reaction ist so scharf, dafs die geringsten Spuren dadurch nachzuweisen sind.

0,428 Grm. lieferten 0,2855 schwefelsaures Blei.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_7PbS$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| Pb | | 45,5 | 45,5. |

Quecksilber- wie Blei-Verbindungen zersetzen sich am Licht. Die Metallverbindungen des Metabenzylsulfhydrats zeichnen sich im Allgemeinen durch eine gröfsere Lebhaftigkeit der Färbung vor denen des Benzylsulfhydrats aus.

Salpetersaures Silber gab einen zeisiggrünen Niederschlag, der ziemlich beständig im zerstreuten Licht war; Platinchlorid schön orangefarbene, Goldchlorid hellgrüne, Nickel- und Kupfersalze grüne, Kobaltchlorid violette Fällungen.

Eine sehr characteristische Reaction zur Erkennung des Metabenzylsulfhydrats bietet sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Mit dieser Säure erwärmt löst sich das Metabenzylsulfhydrat unter prachtvoll blauer, höchst intensiver Farbe und Entwickelung von schwefliger Säure; Wasser fällt aus der blauen Lösung einen schwach rothgefärbten harzigen Körper, der in Schwefelsäure mit derselben intensiven blauen Farbe löslich ist. Benzylsulfhydrat zeigt diese Reaction nicht.

Bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Metabenzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak krystallisirt Metabenzylbisulfür heraus.

*Verhalten des Benzylsulfhydrats gegen Salpetersäure.* — Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Benzylsulfhydrat ein, nnter Bildung von Schwefelsäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und geringer Mengen anderer Producte. Die Salpetersäure von 1,4 wurde in eine Kältemischung gestellt und das gleichfalls abgekühlte Benzylsulfhydrat allmälig zugesetzt; jeder Tropfen rief eine äufserst heftige Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe hervor. Auch bei Anwendung von Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht beobachtete ich unter denselben Verhältnissen heftige Reaction. Nach Zusatz von Wasser wurde das aufschwimmende Oel, in dem sich schon Krystallblätter zeigten, abgehoben; es trat an Sodalösung Benzoësäure ab.

0,2065 Grm. der mit Salzsäure wieder gefällten Benzoësäure lieferten 0,5195 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

| Berechnet für $C_7H_6O_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 68,8 | 68,6 |
| H | 4,9 | 5,3 |
| O | 26,3 | — |
| | 100,0. | |

Es blieb zurück ein Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 170 und 180° C. überdestillirte. Es roch stark nach bitteren Mandeln, verwandelte sich beim Stehen an der Luft in Benzoësäure, vereinigte sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu einer krystallisirenden Verbindung, kurz besafs die das Bittermandelöl characterisirenden Eigenschaften.

Die von dem Bittermandelöl und der Benzoësäure getrennte salpetersaure Lösung enthielt reichliche Mengen Schwefelsäure und hinterliefs beim Verdunsten eine gelbe, in

Wasser lösliche Säure. Das Baryum- und Calciumsalz derselben bestand aus gelben Krystallen, die sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösten; das Bleisalz war ein citronengelber Niederschlag (der 67,9 pC. Blei enthielt). Die Säure ist eine Nitrosäure, was aus der Eigenschaft der Salze, beim Erhitzen mit Heftigkeit zu verpuffen, hervorgeht; zur vollständigen Analyse erhielt ich jedoch nicht genug Material.

*Verhalten des Metabenzylsulfhydrats gegen Salpetersäure.* — Metabenzylsulfhydrat verhält sich bei der Oxydation mit Salpetersäure ganz verschieden von der isomeren Modification, dem Benzylsulfhydrat.

Beim Eintragen in kalte Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht tritt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe ein, das Sulfhydrat schmilzt und verwandelt sich theilweise in eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Verbindung, während Nitrosulfotoluolsäure und geringe Mengen Schwefelsäure in Lösung bleiben.

Die krystallinische Verbindung wurde mit Wasser gewaschen und in heifsem Alkohol gelöst, woraus sie in grofsen durchsichtigen Prismen anschiefst, die sich leicht in Aether und Benzol lösen, in Kalilauge auch in der Wärme unlöslich sind, bei 74° C. schmelzen und bei derselben Temperatur wieder erstarren, beim Erhitzen auf dem Platinblech mit lebhaft sprühender, stark rufsender und leuchtender Flamme verbrennen, beim Erhitzen in einem Röhrchen sich unter Bildung übelriechender Dämpfe zersetzen. Die weingeistige Lösung giebt mit Sublimat keinen Niederschlag.

0,2005 Grm. lieferten 0,442 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

0,2115 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3485 schwefelsaures Baryum.

| | Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 168 | 60,4 | 60,1 |
| H | 14 | 5,0 | 5,1 |
| S | 64 | 23,0 | 22,7 |
| O | 32 | 11,6 | — |
| | 278 | 100,0. | |

Die von voriger Verbindung abfiltrirte salpetersaure Lösung wurde im Wasserbade und im Vacuum über Kalihydrat verdunstet; es blieben zerfliefsliche Krystalle der Nitrosulfotoluolsäure zurück, die mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz verwandelt wurden.

Das nitrosulfotoluolsaure Baryum krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in farblosen durchsichtigen vierseitigen Tafeln, löst sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Heftigkeit, dabei schwer verbrennliche Kohle hinterlassend.

0,5995 Grm. verloren bei 110° getrocknet 0,035 Wasser.

0,279 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,3075 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

0,2725 Grm. gaben 0,1125 schwefelsaures Baryum.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 29,6 | 30,0 |
| H | 6 | 2,1 | 2,3 |
| Ba | 68 | 23,9 | 24,3 |
| N | 14 | 4,9 | — |
| S | 32 | 11,2 | — |
| O | 80 | 28,3 | — |
| | 284 | 100,0. | |

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3 + H_2O$ | 5,9 | 5,8 $H_2O$. |

Das *nitrosulfotoluolsaure Blei* besteht aus durchsichtigen, sehr voluminösen Krystallblättchen, die ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heifsem Wasser sind.

0,314 Grm. verloren bei 110° 0,0335 Wasser.

0,2635 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,260 Kohlensäure und 0,0525 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_6Pb(NO_2)SO_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 26,3 | 26,9 |
| H | 6 | 1,8 | 2,1 |
| Pb | 103 | 32,3 | — |
| S | 32 | 10,0 | — |
| N | 14 | 4,4 | — |
| O | 80 | 25,2 | — |
| | 319 | 100,0. | |

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_7H_6Pb(NO_2)SO_3 + 2\,H_2O$ | 10,2 | 10,7 $H_2O$. |

Aus der Mutterlauge des nitrosulfotoluolsauren Baryums wurde beim Verdunsten noch ein leicht lösliches Baryumsalz gewonnen, das ohne Zweifel sulfotoluolsaures Baryum war, dem es im Aeufseren vollkommen glich.

Die Bildung der beiden aus dem Metabenzylsulfhydrat mit Salpetersäure entstehenden Verbindungen erfolgt nach den Gleichungen :

$$\underset{\textit{Benzylsulfhydrat}}{C_7H_8S} + 3\,O = \underset{\textit{Sulfotoluolsäure}}{C_7H_6SO_3}$$

$$\underset{\textit{Benzylsulfhydrat}}{2\,C_7H_8S} + 3\,O = \underset{\textit{Oxybenzylbisulfür.}}{C_{14}H_{14}S_2O_2} + H_2O$$

Der Körper $C_{14}H_{14}S_2O_2$ unterscheidet sich von dem Benzylbisulfür durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff; ich bezeichne ihn mit *Oxybenzylbisulfür*. Benzylbisulfür habe ich durch Behandlung des Benzylsulfhydrats mit Salpetersäure nicht erhalten, zweifle aber nicht, dafs dasselbe durch richtige Mäfsigung der Reaction darzustellen ist. Wir hätten demnach eine Reihe mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, in der das Benzylsulfhydrat das Anfangs-, die Sulfotoluolsäure das Endglied bildet.

| | | |
|---|---|---|
| 2 Mol. | *Benzylsulfhydrat* | $C_{14}H_{16}S_2$ |
| | *Benzylbisulfür* | $C_{14}H_{14}S_2$ |
| | *Oxybenzylbisulfür* | $C_{14}H_{14}S_2O_2$ |
| 2 Mol. | *toluolschweflige Säure* | $C_{14}H_{16}S_2O_4$ |
| 2 Mol. | *Sulfotoluolsäure* | $C_{14}H_{16}S_2O_6$. |

Die bei der Oxydation des Metabenzylsulfhydrats in geringer Menge auftretende Schwefelsäure deutet auf eine andere Zersetzung hin, bei welcher ein schwefelfreier oder doch schwefelärmerer Körper entstehen mufs; die Menge desselben ist jedoch nur eine geringe und das mir zu Gebote stehende Material reichte zu einer Untersuchung desselben nicht aus.

*Benzylbisulfür*, $C_{14}H_{14}S_2$. — Benzylsulfhydrat zeigt ein grofses Streben, sich durch den Sauerstoff der Luft zu Benzylbisulfür zu oxydiren. In sehr kurzer Zeit geschieht diese Umwandlung vollständig, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung des Benzylsulfhydrats verdunsten läfst. Nothwendig ist jedoch die Gegenwart des Ammoniaks nicht, einige Tropfen Benzylsulfhydrat in einem flachen Schälchen wurden im Sonnenlicht in wenigen Stunden zum grofsen Theil in Bisulfür verwandelt *).

Das *Benzylbisulfür* ist ein weifser, in schön glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der bei 66 bis 67° C. schmilzt und bei wenig niederer Temperatur erstarrt; es löst sich leicht in Aether und siedendem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist; es ist unlöslich in Wasser. Das Ben-

*) Die unter Umständen so schnell erfolgende Bildung von Bisulfür aus dem Sulfhydrat veranlafste mich, einige Zeit das rohe Sulfhydrat für eine besondere, nicht unzersetzt flüchtige Modification zu halten, die bei der Destillation ein unzersetzt siedendes Benzylsulfhydrat und andere Producte gebe, die sich jedoch später als (weiter unten beschriebene) Zersetzungsproducte des Bisulfürs erwiesen.

zylbisulfür ist nicht unzersetzt flüchtig; es finden sich unter seinen Zersetzungsproducten mehrere schön krystallinische Körper. Durch eine Wasserstoffentwickelung wird das Benzylbisulfür schnell in das Benzylsulfhydrat, kenntlich an seinem penetranten Geruche, übergeführt.

Ein dem eben beschriebenen Körper vollkommen identisches Benzylbisulfür erhielt ich durch Einwirkung von Zweifach-Schwefelkalium $K_2S_2$ auf Chlortoluol; war die Lösung des Zweifach-Schwefelkaliums in Weingeist (gewonnen durch Auflösen einer berechneten Menge Schwefel in Einfach-Schwefelkalium) ziemlich concentrirt, so war die eintretende Reaction äufserst stürmisch. Um vom Chlorkalium zu trennen wurde Wasser nach Beendigung der Reaction hinzugefügt; das Benzylbisulfür schied sich in Form von Oeltropfen ab, die bald krystallinisch erstarrten und leicht durch Umkrystallisiren aus Aether oder Weingeist vollkommen rein zu erhalten waren.

I. 0,210 Grm. des aus Chlortoluol und Zweifach-Schwefelkalium erhaltenen Benzylbisulfürs gaben 0,5275 Kohlensäure und 0,1115 Wasser.

II. 0,2165 Grm. des durch Oxydation aus Benzylsulfhydrat entstandenen Benzylbisulfürs gaben 0,5445 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

0,2425 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,447 schwefelsaures Baryum.

| | Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}S_2$ | | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| C | 168 | 68,3 | 68,4 | 68,6 |
| H | 14 | 5,7 | 5,8 | 5,7 |
| S | 64 | 26,0 | — | 25,4 |
| | 246 | 100,0 | | 99,7. |

Das Benzylbisulfür giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

*Metabenzylbisulfür*, $C_{14}H_{14}S_2$. — Das vom Metabenzylsulfhydrat sich ableitende Metabenzylbisulfür ist vom Benzyl-

bisulfür verschieden. Bei der Darstellung des Metabenzylsulfhydrats aus Sulfotoluolchlorür bleibt im Rückstande von der Destillation eine nicht unbedeutende Menge des sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtigen Metabenzylbisulfürs, welches das Zink umlagert und eine weitere Reduction unmöglich macht; zur unten angeführten Analyse diente ein auf solche Weise gewonnenes, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirtes Schwefelbenzyl.

0,200 Grm. gaben 0,503 Kohlensäure und 0,1065 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}S_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 168 | 68,3 | 68,5 |
| H | 14 | 5,7 | 5,2 |
| S | 64 | 26,0 | — |
| | 246 | 100,0. | |

Ganz derselbe Körper bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Metabenzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten so mit dem auf oben beschriebene Weise erhaltenen Körper überein, dafs eine Analyse nicht erforderlich war.

Das Metabenzylbisulfür krystallisirt in grofsen Nadeln oder Blättern; es schmilzt bei 41° C. und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder; es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, namentlich in heifsem, aus dem es sich beim Erkalten immer in Oeltropfen abscheidet, die nach einiger Zeit krystallisiren, fast in jedem Verhältnisse löslich in Aether. Durch eine Wasserstoffentwickelung wird das Metabenzylbisulfür schnell in Metabenzylsulfhydrat übergeführt, kenntlich sowohl an seinem eigenthümlichen Geruch, als auch an der characteristisch orangenen Bleireaction.

*Benzylsulfür* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S$. — Das Benzylsulfür wird dargestellt aus Chlortoluol und Einfach-Schwefelkalium.

Eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium erhitzt sich mit Chlortoluol zum Sieden; es wurde wie immer mit Wasser verdünnt; das Benzylsulfür schied sich ölig ab, erstarrte aber in ganz kurzer Zeit.

Das Benzylsulfür krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in zolllangen weifsen Nadeln, beim schnellen Erkalten von gesättigten Lösungen in blendend weifsen glänzenden Blättern, die in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser sind. Der Schmelzpunkt des Benzylsulfürs liegt bei 49° C.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es unter Ausstofsung übelriechender Dämpfe und verbrennt mit lebhaft sprühender Flamme.

0,2495 Grm. gaben 0,725 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

0,246 Grm. gaben 0,272 schwefelsaures Baryum.

| | Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}S$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 168 | 78,6 | 79,2 |
| H | 14 | 6,5 | 6,7 |
| S | 32 | 14,9 | 15,2 |
| | 214 | 100,0. | |

Das Benzylsulfür ist nicht unzersetzt flüchtig; seine Destillationsproducte sind dieselben wie die des Benzylbisulfürs und werden mit diesen gemeinschaftlich beschrieben.

Mit Metallsalzen giebt das Benzylsulfür keine Niederschläge.

*Verhalten des Benzylsulfürs gegen Salpetersäure.* — Concentrirte Salpetersäure greift das Benzylsulfür mit der gröfsten Heftigkeit an, so dafs eine Mäfsigung der Reaction unmöglich ist; wendet man jedoch abgekühlte Säure von 1,3 specifischem Gewicht an, so ist der Verlauf ein ruhigerer. Das in kleinen Portionen in die kalt gehaltene Säure getragene Benzylsulfür wird in ein Oel verwandelt, das in Wasser

gegossen krystallinisch erstarrt; zur Entfernung von Salpetersäure und Benzoësäure, die jedoch bei vorsichtiger Leitung der Oxydation nur in Spuren auftritt, wurde mit Sodalösung gewaschen und umkrystallisirt.

Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}S\Theta$, enthält also ein Atom Sauerstoff mehr als das Benzylsulfür; ich bezeichne ihn mit Oxybenzylsulfür.

Das *Oxybenzylsulfür* bildet atlasglänzende weifse Blätter, die fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr löslich in Aether und Weingeist sind. Dasselbe läfst sich sowohl aus Alkohol wie auch aus Wasser umkrystallisiren, schmilzt bei 130° C. und erstarrt bei derselben Temperatur, und schmilzt unter siedendem Wasser, bevor es sich löst.

Auf dem Platinblech erhitzt zersetzt sich das Oxybenzylsulfür unter Entwickelung höchst übelriechender stechender Dämpfe.

Zur Analyse I wurde eine aus Weingeist, zu II eine aus Wasser umkrystallisirte Substanz verwandt.

I. 0,1945 Grm. gaben 0,5215 Kohlensäure und 0,108 Wasser.
0,246 Grm. gaben 0,2525 schwefelsaures Baryum.

II. 0,2475 Grm. lieferten 0,5835 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

| | Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}S\Theta$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| C | 168 | 73,0 | 73,1 | 73,1 |
| H | 14 | 6,1 | 6,1 | 6,3 |
| S | 32 | 13,9 | 14,2 | — |
| $\Theta$ | 16 | 7,0 | — | — |
| | 230 | 100,0. | | |

Kocht man Oxybenzylsulfür mit Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht, oder läfst man concentrirtere Säure auf Benzylsulfür einwirken, so geht die Oxydation weiter, es findet eine fast vollständige Lösung statt. Wasser fällt

weifse Schuppen, die im Aussehen, ihren Löslichkeitsverhältnissen, in dem eigenthümlich stechenden Geruch, den sie beim Sublimiren entwickeln, der Benzoësäure gleichen. Sie wurden in Soda aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die vollkommen weifs aussehende Substanz hatte übrigens auch nach nochmaligem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt (122 bis 126°); der Analyse nach war sie Benzoësäure, verunreinigt durch etwas Nitrobenzoësäure. Gefunden wurden 67,1 pC. Kohlenstoff und 4,7 pC. Wasserstoff, nach dem Umkrystallisiren 67,7 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff, während für Benzoësäure 68,8 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff berechnet werden.

Die saure Mutterlauge von der Benzoësäure wurde wiederholt mit Wasser zur Verjagung der Säure zur Trockne verdampft, sie enthielt neben grofsen Mengen Schwefelsäure eine geringe Menge einer gelb gefärbten Säure. Zur Trennung von der Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und ein in gelben Blättern krystallisirendes Salz erhalten. Auf dem Platinblech erhitzt schmolz und verpuffte das Baryumsalz lebhaft, es enthielt 25,9 pC. Baryum und 11,8 pC. Krystallwasser; zur weiteren Untersuchung wurde leider nicht genug erhalten.

*Zersetzung des Benzylsulfürs und Benzylbisulfürs durch Destillation.* — Benzylsulfür nnd Benzylbisulfür geben beim Destilliren dieselben Zersetzungsproducte.

Unterwirft man den einen oder anderen dieser Körper der Destillation, so steigt die Temperatur schnell auf 200° C., es geht unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung eine stark riechende Flüssigkeit über; die Temperatur steigt dann auf 240 bis 250° C., während ein in der Vorlage schnell krystallinisch erstarrender Körper destillirt; durch eine weitere Steigerung der Hitze gelingt es, noch andere schwerer

flüchtige Krystalle in den Retortenhals zu treiben. Endlich wird durch einen Luftstrom und Anwendung von noch gröfserer Hitze ein dritter krystallinischer Körper, der in langen Nadeln in den Retortenhals sublimirt, verflüchtigt; im Rückstande bleibt eine verhältnifsmäfsig nicht sehr grofse Menge von poröser Kohle.

Die zuerst übergegangene Flüssigkeit wurde, nachdem durch Schütteln mit Kali der Schwefelwasserstoff entfernt war, rectificirt; sie trennte sich leicht in einen constant bei 112° C. und einen bei 190 bis 195° C. siedenden Theil. Letzterer besafs den höchst unangenehmen Geruch des Benzylsulfhydrats, der auch dem Product von 112° C. höchst hartnäckig anhaftete und nur durch Rectification über Quecksilberoxyd zu entfernen war. Es war auf solche Weise behandelt Toluol mit allen seinen Eigenschaften, Geruch, Siedepunkt u. s. w.

0,2515 Grm. lieferten 0,842 Kohlensäure und 0,1875 Wasser.

| | Berechnet für die Formel $C_7H_8$ | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 91,4 | 91,3 |
| H | 8 | 8,6 | 8,3 |
| | 92 | 100,0. | |

Die bei 190 bis 195° C. siedende Flüssigkeit war Benzylsulfhydrat; sie erwärmte sich lebhaft mit Quecksilberoxyd und bildete das aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirende Benzylsulfhydrat-Quecksilber, gab mit Blei die characteristische gelbe Verbindung und ging an der Luft in das Benzylbisulfür über.

Die zwischen 240 und 250° C. übergegangenen Krystalle wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt; es hafteten ihnen hartnäckig kleine Mengen eines kohlenstoffärmeren Körpers $C_{14}H_{10}S$ an, die den Kohlenstoffgehalt erniedrigten und mich anfangs glauben machten, ich habe mit einem

$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzten (Cannizzaro's und Rossi's Benzyl, das sie aus Chlorbenzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$ und Natrium erhielten) isomeren Körper zu thun. Die Krystalle sind nicht wie Benzyl $C_{14}H_{14}$, sondern $C_7H_6$ zusammengesetzt, ich bezeichne sie (als Toluol $C_7H_8$ — 2 H) mit *Toluylen*.

Das Toluylen krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, oft fast zollgrofsen rhombischen Tafeln von grofser Durchsichtigkeit; gern reihen sich mehrere solcher Tafeln, namentlich wenn sie bei schnellerem Erkalten einer weingeistigen Lösung sich in kleinerer Gestalt abscheiden, an einander und bilden scheinbar lange Nadeln mit gezackten Rändern. Das Toluylen löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem, in grofsen Mengen in heifsem Weingeist und ist unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt und Erstarrpunkt liegt bei 120° C.

I. 0,2075 Grm. aus Benzylsulfür gewonnener Substanz gaben 0,712 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

II. 0,2035 Grm. aus Benzylbisulfür gewonnen gaben 0,696 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

III. 0,208 Grm. gleichfalls aus Benzylbisulfür gaben 0,713 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

| | Berechnet nach der Formel $C_7H_6$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| C | 84 | 93,3 | 93,5 | 93,3 | 93,5 |
| H | 6 | 6,7 | 6,9 | 6,8 | 6,7 |
| | 90 | 100,0 | 100,4 | 100,1 | 100,2. |

Das Toluylen giebt wohl krystallinische Brom- und Nitroverbindungen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

Der viel schwerer flüchtige Theil enthält, wie schon oben erwähnt, noch zwei krystallinische Substanzen; die Zusammensetzung des zuerst übergehenden Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_{10}S$; sie läfst sich vielleicht ausdrücken durch

die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_5'\\C_7H_5'\end{matrix}\right\}S$, als das Sulfür des einatomigen Radicals $C_7H_5$. Ich bezeichne diese Verbindung, die dem Allyl der fetten Gruppe entsprechen würde, mit Tolallylsulfür; die erst in viel höherer Temperatur übergehenden langen Nadeln sind $C_{26}H_{18}S$ zusammengesetzt.

Beide Körper sind schwer von einander zu trennen; es gelingt die Trennung nur durch sehr oft wiederholte partielle Krystallisation aus Weingeist, in dem das Tolallylsulfür etwas leichter als der Körper $C_{26}H_{18}S$ löslich ist.

Das *Tolallylsulfür* bildet aus Weingeist krystallisirt ein weifses Krystallpulver, das zu seiner Lösung grofser Mengen Weingeist (zu 2 Grm. ungefähr ein Liter) bedarf, in Aether und Benzol jedoch sich leichter löst; es schmilzt bei 143 bis 145° C.

I. 0,233 Grm. aus Benzylsulfür gaben 0,6855 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

II. 0,3515 Grm. aus Benzylbisulfür gaben 1,021 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

III. 0,2435 Grm. gleichfalls aus Benzylbisulfür gaben 0,712 Kohlensäure und 0,1035 Wasser.

0,302 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3265 schwefelsaures Baryum.

| | Berechnet für die Formel $C_{14}H_{10}S$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| C | 168 | 80,0 | 80,2 | 79,3 | 79,8 |
| H | 10 | 4,8 | 4,8 | 4,7 | 4,9 |
| S | 32 | 15,2 | — | — | 14,8 |
| | 210 | | | | 99,5. |

Das Tolallylsulfür giebt mit Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte.

Der Körper $C_{26}H_{18}S$ endlich krystallisirt aus Weingeist in feinen langen Nadeln von blendender Weifse, die sich äufserst schwer, selbst in siedendem absolutem Alkohol, leichter in Aether und Benzol, fast gar nicht in kaltem Al-

kohol, gar nicht in Wasser lösen; er schmilzt bei 180° C. und sublimirt sehr schön in langen Nadeln oder sehr zarten leichten Blättchen.

I. 0,2425 Grm. aus Benzylbisulfür gaben 0,766 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

II. 0,2075 Grm. aus Benzylsulfür gaben 0,6535 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,2355 Grm. derselben Substanz mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,152 schwefelsaures Baryum *).

| | Berechnet nach der Formel $C_{26}H_{18}S$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| C | 312 | 86,2 | 86,1 | 85,9 |
| H | 18 | 5,0 | 5,3 | 5,2 |
| S | 32 | 8,8 | — | 8,8 |
| | 362 | 100,0 | | 99,9. |

Salpetersäure und Brom zeigen eine energische Einwirkung auf den Körper $C_{26}H_{18}S$.

Auch die Untersuchung dieser letzten Verbindungen $C_{14}H_{10}S$ und $C_{26}H_{18}S$ denke ich in nächster Zeit ausführen zu können.

Greifswald, den 17. Mai 1865.

*) Schwefelbestimmungen nach Carius, durch Einschliefsen der Substanz mit Salpetersäure, waren an den beschriebenen Körpern nicht auszuführen, da dieselben Nitroverbindungen bildeten, die durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht selbst auf 180°C. während längerer Zeit ihren Schwefelgehalt als Schwefelsäure nur zum Theil abgaben.

# Ueber die Bestimmung des Indigotins, oder des blauen Farbestoffs im Indigo;

von *Clemens Ullgren.*

(Aus „Oefversigt of kongl. Vetskaps Akademiens Förhandlingar“ vom Verf. mitgetheilt.)

Als ich vor einigen Jahren veranlafst wurde, den Gehalt an Indigotin in einer gewissen Art Indigo festzustellen, bediente ich mich bei dieser Gelegenheit sowohl der sogenannten Reductionsmethode, als auch solcher Methoden, welche bezwecken, mittelst oxydirender Stoffe das Indigotin dermafsen zu verwandeln, dafs seine blaue Farbe verschwindet und *nicht wieder hergestellt werden kann.* Dabei erwies sich jedoch, dafs die Resultate ersterwähnter Methode, verglichen mit denen der letzteren oder der sogenannten Titrirungsmethoden, stets sehr von einander abwichen. Berzelius hat allerdings bei Beschreibung seiner Methode *), vermittelst des Chlors den blauen Farbestoff zu bestimmen, geäufsert, dafs man auf diese Weise, in Folge der Einwirkung des Chlors auch auf die übrigen organischen Stoffe, die sich nebst dem Indigotin im Indigo befinden, eine etwas gröfsere Menge des letzteren erhält, als in Wirklichkeit darin enthalten ist; er war jedoch der Ansicht, dafs der Fehler nicht von Bedeutung sein könne, und eben dasselbe ist auch von denen angenommen worden, die späterhin Methoden veröffentlicht haben, wie man mittelst Titrirung die Menge des Farbestoffs bestimmen könne. Bei meinen Versuchen fand ich indefs, wie schon erwähnt worden, dafs der betreffende Fehler keineswegs unbedeutend und aufserdem noch verschieden ist je nach Verhältnifs der Verdünnung

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 242.

sowohl der Indigoauflösung, als der Titrirungsflüssigkeit, so dafs ich in derselben Indigosorte, durch Titrirung mit z. B. übermangansaurem Kali, von 34 bis 80 pC. mehr Indigotin fand, als ich durch Reduction gefunden hatte. Da nun viele Millionen Pfund jährlich verbraucht werden (laut einer Angabe von Girardin wurden von den verschiedenen Zubereitungsplätzen innerhalb eines Jahres nahe an 10 Millionen Pfund verabfolgt) und der Gehalt an Farbestoff in den verschiedenen Indigosorten bedeutend von einander abweichen kann, ohne dafs dessen Aussehen einen so grofsen Unterschied vermuthen läfst, mufs es demnach für wichtig angesehen werden, eine leicht ausführbare und zugleich einigermafsen sichere Methode zu erhalten, wodurch man die wirkliche Menge des Farbestoffs bestimmen könne, und ich entschlofs mich daher, eine solche ausfindig zu machen. Einige dieser, durch Dienstpflichten oft unterbrochenen, Versuche sind es, die ich hier, um sie kürzer gefafst mittheilen zu können, im Allgemeinen in der Form von Antworten auf gegebene Fragen darlegen werde.

1) *Erhält man dasselbe Resultat, wenn die Reduction des Indigotins mittelst einer Auflösung von Traubenzucker in Alkohol nebst Natronhydrat (Fritzsche's Methode), oder mit einer Auflösung in Wasser von* $\dot{F}e\ddot{S}\dot{H}^7$ *und Natronhydrat bewerkstelligt wird?*

a) 0,56 Grm. bei 110° getrockneten bengalischen Indigos Nr. 1 wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. $\dot{N}a\dot{H}$ in 10 CC. Wasser nebst so viel einer gesättigten Auflösung von Traubenzucker in 76procenthaltigem Alkohol digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,172 Grm. Indigotin, getrocknet bei 100°; demnach fand man in 100 CC. 0,344 Grm. = 61,43 pC.

b) 0,35 Grm. von derselben Indigosorte, getrocknet bei 110°, wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. $\dot{N}a\dot{H}$ nebst 1 Grm. $\dot{F}e\ddot{S}\dot{H}$ in so viel Wasser digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,1085 Grm. bei 110°

getrocknetes Indigotin; demnach betrug der ganze Indigotingehalt 0,217 Grm. oder 62 pC. *).

Auf beide Arten erhielt man also beinahe dasselbe Quantum Indigotin.

Die Filtra, sowohl bei diesen, als bei den unten beschriebenen Reductionsversuchen, wurden vor dem Trocknen und Wägen zwischen Uhrgläsern mit einer Auflösung in 100 CC. Wasser von doppelt so viel Natronhydrat, als man nachher zur Reduction anwandte, gewaschen, um dadurch alles aus dem Papier zu entfernen, was mit einer solchen Natronauflösung daraus entfernt werden konnte. Bei besonders angestellten Versuchen betrug der Unterschied des Filtrumgewichts vor und nach der Waschung mit der Natronauflösung gleichwohl nicht mehr als 3 bis 5 Milligrm. für Filtra mit einem Gewicht von 3 bis 4 Decigrm.

Der Apparat, den ich bei den Reductionsversuchen anwandte, war so beschaffen, wie Figur 1 auf Tafel I ihn darstellt. Er besteht aus einem an dem einen Ende zugeblasenen Rohr *A*, 3 Centimeter im Diameter und 24 Centimeter lang; die obere Oeffnung desselben wird mit einem Stöpsel aus Caoutchouc, *B*, verschlossen; durch denselben kann luftdicht das schmälere Rohr *C* auf- und abgeschoben werden, dessen unteres Ende zugeblasen, jedoch gleich über demselben mit einer kleinen Oeffnung *a* versehen ist. Wenn dieses Rohr so hoch hinaufgeschoben wird, dafs die Oeffnung desselben *a* etwas oberwärts im Kanal des Caoutchoucstöpsels zu liegen kommt und hier dicht von den Wänden des Kanals umschlossen wird, dann ist der ganze Apparat vollkommen

*) Bei zwei Versuchen, in denen Kalk angewandt wurde, erhielt man nur 53 und 57 pC. Indigotin. Da die schwerere Löslichkeit bei der neugebildeten Kalkvereinigung zu einem unsicheren Resultat beitragen kann, habe ich bei den Reductionsversuchen Natron anstatt Kalk angewandt.

von der äufseren Luft abgesperrt. Dieses Rohr kann schwerlich durch ein anderes ersetzt werden, das auch nach Innen offen und nach Aufsen mit einem Hahne oder Quetschhahn geschlossen ist, weil beim Umschütteln der in dem weiteren Rohr befindliche Inhalt in dasselbe hineindringt. Uebrigens ist das Rohr *A* mit einem nach Innen neigenden Hahnrohr *D* versehen, durch welches die Flüssigkeit abgezapft werden kann, nebst einem Zeichen, welches einen Cubikinhalt von 100 CC. angiebt. Bei der Digestion geschieht die Erwärmung bis 80 bis 90° im Wasserbade *E* über einer Gaslampe. Der Caoutchoucstöpsel mufs vor der Erwärmung mit einem Bindfaden festgebunden werden, wie es in der Figur angedeutet worden ist.

Mit dieser Vorrichtung braucht man nicht mehr als einige wenige Decigrammen der Indigoprobe anzuwenden, wodurch die Ausführung bedeutend erleichtert wird. Benutzt man Eisenvitriol, so habe ich es am Zweckmäfsigsten gefunden, wie F. Mohr es bei der Auflösung des Indigos in Schwefelsäure vorschreibt, 10 bis 15 Grm. kleiner Granaten in das Reductionsrohr hineinzulegen, wodurch das Indigopulver, welches, wenn es von einer feineren Indigosorte ist, sich sonst länger auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhält, beim Umschütteln leichter mit dem gefällten Eisenoxydulhydrat in Berührung gebracht wird. Bei fleifsigem Umschütteln während der Digestion geschieht die Auflösung des blauen Farbstoffs sehr schnell, und man kann, wenn Traubenzucker angewandt wird, aus dem Aussehen des Ungelösten schliefsen, wenn die Reduction vorbei ist, wozu nicht mehr als höchstens ein Paar Stunden nöthig sind. Der Apparat wird sodann aus dem Wasserbade genommen, in passender Stellung aufgehangen, und, sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden und abgekühlt ist, das Innere desselben dadurch, dafs das Rohr *C* herabgeschoben wird, in Verbindung mit

der äufseren Luft gesetzt, worauf 50 CC. in eine kleine Retorte abgezapft werden, die, bis zu einem bestimmten Zeichen in dem schmalen Halse, gerade dieselbe Quantität fafst.

Bekanntlich hat Dumas die nunmehr angenommene atomistische Zusammensetzung des *Indigotins* und *Indigoweifs* bestimmt und rücksichtlich der Entstehung des letzteren gezeigt, dafs *sie nicht durch Reduction* *) des Indigotins, sondern durch dessen *Vereinigung mit 1 Aequivalent Wasserstoff* geschieht. Diese Ansicht ward später auch von Berzelius angenommen, obgleich er sie anfangs nicht theilte, weil er bei der Bestimmung der Kupfermenge, welche Indigoweifs aus einem Kupferoxydsalz ausscheidet, um wieder in Indigotin verwandelt zu werden, weit weniger Kupfer erhalten hatte, als er nach Dumas' Formel **) hätte erhalten müssen. In Betracht der Genauigkeit, wovon alle analytische Arbeiten des grofsen Meisters ein unwiderlegliches Zeugnifs ablegen, entstand bei mir der Gedanke, dafs der bedeutende Verlust an Kupfer, ungefähr 25 pC., bei seinen Versuchen irgend eine tiefer liegende Ursache gehabt haben müfste und nicht blofs ein Zufall sei. — So ward ich auf die Frage geleitet :

2) *Wenn reines Indigotin zur „Reduction" angewandt wird, bekommt man dann eben so viel Indigotin zurück, als zur Reduction angewandt wurde?*

0,527 Grm. Indigotin, getrocknet bei 110°, ward in dem oben beschriebenen Apparat mit 3 Grm. ṄaḢ in 10 CC. Wasser und so viel einer gesättigten Traubenzuckerauflösung in 76procentigem Alkohol digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Vollständige Auflösung zu einer klaren rothbraunen

*) Ich habe indefs in diesem kleinen Aufsatze, des leichteren Ausdrucks wegen, diese Benennung für die Umwandlung des Indigotins in Indigoweifs beibehalten.

**) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 235.

Flüssigkeit. 50 CC. derselben lieferten 0,2289 Grm. Indigotin; 100 CC. hätten demnach 0,4578 Grm. geben müssen, *welches nur 86,87 pC.* der zum Versuche angewandten Menge *entspricht.*

Ein Theil des Indigotins war somit in etwas anderes, als Indigoweifs verwandelt worden, und dieser Theil entspricht hier 13,13 pC.

Das Indigotin, welches zu diesem Versuch angewandt worden, war aus bengalischem Indigo mittelst Eisenvitriol und Kalk hergestellt und darauf zu zwei wiederholten Malen, nach Fritzsche's Methode, reducirt worden.

3) *Trägt eine innerhalb gewisser Grenzen vermehrte Quantität Natronhydrat in diesem Falle zur Vernichtung des Indigotins bei?*

0,21 Grm. Indigotin (von demjenigen, das beim vorhergehenden Versuche oxydirt worden) + 5 Grm. $\dot{N}a\dot{H}$, also mehr als viermal die Menge Natron wie beim vorigen Versuche, nebst der Traubenzuckerauflösung wie im vorigen Versuch, ergaben von 50 CC. 0,092 Grm. Indigotin; in 100 CC. fanden sich demnach 0,184 Grm. oder 87,62 pC. des angewandten Indigotins, 0,75 pC. *mehr, als bei Anwendung von nur $^1/_4$ so viel Natron.*

4) *Ist die Vernichtung des Indigotins von der Art und Weise bedingt, wie der Traubenzucker bei dieser Gelegenheit zertheilt wird, oder ist dieselbe davon unabhängig und entsteht sie ebenfalls bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes*) anstatt des Traubenzuckers?*

0,1955 Grm. Indigotin (vom vorhergehenden Versuch), getrocknet bei 110° mit 8 Grm. $\dot{N}a\dot{H}$ + 1 Grm. $\dot{F}e\ddot{S}\dot{H}$ nebst Wasser zu 100 CC. Auflösung. Davon ergaben 50 CC. 0,085 Grm. Indigotin, folglich 100 CC. 0,17 Grm., entsprechend 87 pC. oder einem Verlust von 18 pC. des angewandten Indigotins, *also dieselbe Menge, wie bei Anwendung des Traubenzuckers.*

---

*) Allerdings scheint die Antwort hierauf aus dem Versuche Nr. 1 herauszugehen, aber sie schien mir erst dann vollständig, wenn das Resultat erhalten war bei Anwendung von *Indigotin frei von anderen organischen Stoffen.*

Nach Dumas' Formel für Indigoweifs mufs man, wenn letzteres durch Oxydation auf Kosten des Kupferoxyds zu Indigotin verwandelt wird, für 100 Theile Indigotin 24,8 Theile reducirtes Kupfer erhalten, *wenn nämlich kein Theil des Indigotins* bei der Verwandlung in Indigoweifs *vernichtet worden ist.* Nun werden aber, wie ich oben gezeigt habe, in ganzen Zahlen 13 pC. Indigotin vernichtet, wefshalb die Quantität Kupfer, die reducirt werden mufs, nur 21,03 pC. ausmacht. Berzelius hatte in den von ihm gemachten Versuchen 18,35 pC. erhalten *). Die Ursache ist also nun deutlich, warum er weniger Kupfer erhielt, als die Formel für Indigotin voraussetzt, wenn es auch noch zu erforschen übrig bleibt, warum der Verlust fast doppelt gröfser war, als der, welcher von den verschwundenen 13 pC. Indigotin bedingt wird.

Obgleich die Reductionsmethode sich leicht mit dem Apparat, den ich beschrieben habe, ausführen läfst, erfordert sie dennoch die gröfste Genauigkeit nebst Uebung in feineren chemischen Arbeiten, um practisch zu sein, zumal wenn mehrere Indigoproben gleichzeitig ausgeführt werden müssen. Die Titrirungsmethoden haben in dieser Beziehung den Vorzug. Bei Anwendung derselben ist es jedoch nothwendig, den Indigo in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen; in der sauren Auflösung aber, die man auf diese Weise erhält, wird man leicht veranlafst, einen doppelten Fehler zu begehen; der eine entsteht durch das Vorhandensein von Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth, wie vorher bemerkt worden; der andere durch das Vorhandensein von Eisenoxydul aus den Bestandtheilen der Indigoasche, indem letzteres ebenfalls zu seiner Oxydirung einen Theil des Titrirungsmittels verwendet. In den feineren Indigosorten ist der

*) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, Bd. VII, dritte Auflage, S. 235.

Aschengehalt zwar nur geringe, oft nicht 1 pC. betragend; ich habe aber bei meinen Versuchen auch solchen Indigo benutzt, z. B. Madras Nr. 3, der 72 pC. Asche von rothbrauner Farbe gegeben hat, also einen gröfseren Gehalt an Eisenoxyd. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Titrirung in einer alkalischen anstatt einer sauren Auflösung geschehen kann. Nach einer Menge fruchtloser Versuche, deren Beschreibung ich hier übergehe, um bei Anwendung des Titrirungsprincips Resultate zu erhalten, die wenigstens einigermafsen mit den nach der Reductionsmethode gleichzeitig erhaltenen übereinstimmten, fand ich endlich im Kaliumeisencyanid ein Mittel, dem gesuchten Ziele näher zu kommen.

Es ist schon lange bekannt, dafs Kaliumeisencyanid, wenn freies Alkali zugegen ist, die Farbe des Indigotins zerstört und den Farbstoff, wie man annimmt, in Isatin verwandelt, nämlich :

$$C^{16}H^5NO^2 + 2(Fe^2Cy^3 + 3KCy) + 2\dot{K} = \underbrace{C^{16}H^5NO^4}_{\text{Isatin.}} + 4(FeCy + 2KCy).$$

Dafs jedoch die Reaction auf mehrere andere Arten stattfinden kann, erhellt aus der ungleichen Menge Kaliumeisencyanid, welches erforderlich ist, je nachdem man einen gröfseren oder geringeren Ueberschufs des caustischen Alkali's anwendet, wobei ein Temperaturunterschied von 8 bis 10 Graden ebenfalls mitwirkt. Dieser Umstand macht Schwierigkeiten, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Das Verhältnifs gestaltet sich aber anders, wenn man z. B. anstatt caustischen Natrons *kohlensaures Natron* anwendet. Von diesem ist *ein gewisses Minimum* erforderlich, wenn die Resultate constant werden sollen, aber *über* dieses Minimum *hinaus* kann nachher die Quantität der Soda *sehr bedeutend gesteigert* werden, ohne irgend einen merkbaren Einflufs,

wenn man nur gewisse Umstände beobachtet, die ich hier anführen werde.

1) *Zur Auflösung des Indigos* mufs keine zu grofse Menge Schwefelsäure angewandt und eine Temperatur von 50° nicht überstiegen werden, weil sonst, besonders bei unreineren Indigosorten, schweflige Säure in bemerkenswerther Menge entwickelt wird, und man Vereinigungen mit Schwefelsäure erhält, wovon ein Theil vermittelst Verdünnung mit Wasser sich in der sauren Flüssigkeit nicht auflösen läfst. Bei Versuchen, nebst dem Indigo besonders hinzugesetzte Quantitäten Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth aufzulösen, wobei Schwefelsäure zu einem Gewicht von 15mal des Indigos und eine Temperatur von mehr als 50° angewandt wurde, erhielt man zu zwei verschiedenen Malen, nach einer Verdünnung mit Wasser, *nur eine gelbe Auflösung*, und als die blaue Masse auf dem Filtrum gewaschen wurde, löste sie sich zwar, je nachdem die freie Säure entfernt wurde, auf, aber *sehr langsam.* Die Quantität Schwefelsäure, die ich passend gefunden habe, ist 10mal das Gewicht *des Indigotins* und 8mal das *des Indigos* gewesen, und *die Säure selbst war dann so, wie man sie erhält, wenn man rauchende Schwefelsäure mit destillirter vermischt, bis die Mischung nur noch sehr schwach raucht.* Wenn sich hierbei aus der Schwefelsäure auch eine Portion Purpurschwefelsäure bilden sollte, hat diefs weniger zu bedeuten, wenn man nur bei der Abmessung zur Titrirung die verdünnte Flüssigkeit umschüttelt.

2) *Die Indigoauflösung mufs stark verdünnt werden*, und man erhält eine Probeauflösung, die aufbewahrt werden kann, um als Norm für den Grad der Verdünnung bei einer nach dieser Methode zu bewerkstelligenden Indigoprobe zu dienen, wenn man 1 Grm. reinen Indigotins in 10 Grm. Schwefelsäure auflöst, vermischt mit so viel Wasser, dafs es

1 Liter Flüssigkeit ausmacht, und 10 CC. dieser so erhaltenen Auflösung ebenfalls zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt; in selbiger befinden sich somit 10 Milligrm. Indigotin aufgelöst. Die Indigoauflösung, die man erproben will, mufs so viel verdünnt werden, dafs sie wohl heller, aber nicht dunkeler ist, als diese Farbprobeauflösung.

3) *Die Auflösung des kohlensauren Natrons* mufs eine in der Kälte gesättigte Auflösung reiner Soda sein. 20 CC. dieser Auflösung werden der Quantität Indigoauflösung beigemischt, die man gemessen und sodann verdünnt hat, um titrirt zu werden, wobei man zu beobachten hat, dafs ihr Gehalt an Indigotin ungefähr 10 Milligrm., und zwar eher über, als unter dieser Quantität beträgt.

4) *Die Auflösung des Kaliumeisencyanids* mufs ebenfalls in sehr verdünntem Zustande angewandt werden. Wenn 5,023 Grm. Kaliumeisencyanid in 1 Liter Wasser aufgelöst werden, dann kann bei einer gewissen Menge caustischen Natrons 1 CC. der genannten Auflösung 1 Milligrm. Indigotin vernichten. Wendet man aber *kohlensaures Natron* in entsprechender Menge an, so scheint eine andere Reaction einzutreten; denn nun wird unter übrigens denselben Verhältnissen fast doppelt so viel Kaliumeisencyanid verbraucht. Diefs ist jedoch in Bezug auf die praktische Anwendung gleichgültig, wenn man nur weifs, *wie viel von einer Kaliumeisencyanidauflösung erforderlich ist, mit einem gewissen Gehalt an Kaliumeisencyanid, um 1 Milligrm. Indigotin in dessen Auflösung, alkalisch durch kohlensaures Natron, zu vernichten.* Die von mir angewandte Kaliumeisencyanidauflösung enthielt in 1 Liter 2,5115 Grm. Kaliumeisencyanid, in einem Verhältnifs also, dafs 2 CC. davon gerade 1 Milligrm. Indigotin in Isatin würden verwandelt haben können.

5) *Die Veränderung der Farbe*, wenn kohlensaures Natron und der jetzt eben vorgeschriebene Verdünnungsgrad in Anwendung gebracht wird, erweist sich so, dafs die blaue Farbe nach und nach verschwindet, ohne deutlich in Grün überzugehen, wie es der Fall ist, wenn die Verdünnung schwächer ist. Sobald die Flüssigkeit ein graugelbes Aussehen angenommen, oder im Allgemeinen, sobald jede blaue Nuancirung verschwunden ist, kann die Operation als beendet angesehen werden.

Die Titrirung mufs langsam unter fleifsigem Umrühren mit einem gläsernen Stabe geschehen; diefs läfst sich am Bequemsten bewerkstelligen, wenn sich die Flüssigkeit in einer geräumigen porcellanenen Abdampfungsschale befindet, wo man auch die Veränderung der Farbe am Sichersten wahrnehmen kann.

Als Beispiel der Anwendbarkeit der hier mitgetheilten Methoden werde ich einige Resultate beifügen.

1 Grm. reinen Indigotins ward in 10 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und zu einer Auflösung zu 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, in einer porcellanenen Schale mit einem Liter Wasser vermischt, nebst 20 CC. gesättigter Sodaauflösung, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 34,5, 35, 35,5, 35 CC. der Kaliumeisencyanidauflösung; in mittlerer Zahl 35 CC.

1 Grm. bengalischen Indigos Nr. 1, der bei der Reduction theils mit Traubenzucker, theils mit Eisenvitriol sammt Natron, in ganzer Zahl 62 pC. Indigotin geliefert hatte, ward in 8 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und mit Wasser zu einer Auflösung von 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, mit $^3/_4$ Liter Wasser und 20 CC. kalter gesättigter Sodaauflösung vermischt, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 23, 22, 22,5, 23 CC. der Ka-

liumeisencyanidauflösung, in mittlerer Zahl 22,6 CC.; aber 35 : 22,6 = 100 : x = 64,4 pC. Indigotin, somit 2,4 pC. mehr, als der Reductionsversuch angegeben hatte.

Eben solche approximative Resultate, 2 bis 4 pC. diejenigen übersteigend, welche die Reductionsmethode geliefert, habe ich bei Versuchen mit mehreren anderen Indigosorten erhalten.

Die oben mitgetheilten Resultate können demnach folgendermafsen zusammengefafst werden :

1) Bei sogenannter Reduction des Indigotins erhält man eine gleiche Menge Farbestoff zurück, ob man Eisenvitriol oder Traubenzucker anwendet; aber

2) von dem in Anwendung gebrachten Indigotin *bekommt man nur einen Theil wieder*, und zwar, nach den von mir gemachten Versuchen, in gerader Zahl 87 pC. *Ein innerhalb gewisser Grenzen* angewandter Ueberschufs von Natronhydrat übt dabei keinen Einflufs auf das Resultat aus.

3) Zu dem beim Wägen gefundenen Indigotin mufs also eine Menge, dem Verluste von 13 pC. entsprechend, addirt werden, um zu erfahren, wie viel Indigotin sich in der ursprünglichen Probe befand; die direct gefundene Quantität dagegen ist die, welche in einer Indigoküpe zu gute kommen *kann*, weil in der Färbekunst, bei welcher der Indigo in Anwendung kommt, dieselben Reductionsmethoden, wie die hier angewandten, auch denselben Verlust an Farbestoff herbeiführen.

4) Mittelst Kaliumeisencyanid kann unter den angegebenen Verhältnissen die Menge des Indigotins in einer Indigosorte approximativ richtig bestimmt werden, mit einem Fehler von nur wenigen Procenten, während dieser Fehler bei den bis-

her beschriebenen Titrirungsmethoden bis auf 80 pC. steigen kann.

5) Da mittelst dieser Methode eine eben so grofse, oder fast eben so grofse Quantität Indigotin angegeben wird, wie in einer und derselben Indigosorte durch Reduction gefunden worden, scheint ein Theil des Indigotins, *auch bei einer Auflösung in Schwefelsäure*, auf andere Weise verändert zu werden, als der übrige Theil des Indigotins.

---

*Zusatz.*

Nachdem Obenstehendes der Königl. Schwedischen Academie der Wissenschaften am 14. September 1864 mitgetheilt worden, habe ich in demjenigen Heft des „Journals für practische Chemie", das am 7. October desselben Jahres in Leipzig herausgegeben wurde, einen Aufsatz von Professor Erdmann gefunden, der ebenfalls die Aufmerksamkeit auf das Unzuverlässige der bisher bekannten Titrirungsmethoden zur Bestimmung des Farbestoffs im Indigo gelenkt hat. Durch die von ihm mitgetheilten Versuche finde ich meine Angaben in Betreff der verschiedenen Resultate, die man bei Anwendung der Reductionsmethode und mehrerer veröffentlichten Titrirungsmethoden erhält, bestätigt. Bei Erprobung zweier verschiedenen Indigosorten erhielt er nämlich nach letzteren 70 bis 90 pC. mehr, als nach den ersteren.

# Ueber die Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoffsäure durch Kupfer;

von *C. Weltzien.*

Die Meinungen der Chemiker über das Verhalten des Kupfers gegen Chlorwasserstoffsäure gehen wesentlich auseinander. Während beispielsweise Wurtz in seinem ausgezeichneten Werke: Leçons de philosophie chimique pag. 63 die Unzersetzbarkeit der Salzsäure durch Kupfer hervorhebt, findet sich in dem so gründlichen Lehrbuche der Chemie von Graham-Otto (IV. Aufl., Bd. II, 3. Abth. S. 209), ohne dafs der Beobachter genannt wäre, die Angabe, dafs das Kupfer in sehr fein vertheiltem Zustande von concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst werde.

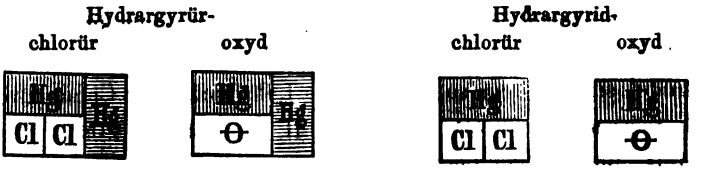
Diese Angabe ist richtig; denn concentrirte Salzsäure wird von fein vertheiltem Kupfer unter Wasserstoffentwickelung, wenn auch sehr langsam, zersetzt. Die Einwirkung erfolgt rascher, wenn man gasförmige Chlorwasserstoffsäure über glühendes, fein vertheiltes Kupfer leitet.

In beiden Fällen entsteht nur Cuprürchlorür ($\overset{''}{\text{C}}\text{uCl}^2$) und zwar wohl direct und nicht durch Einwirkung von Kupfer auf vorher gebildetes Cupridchlorür ($\overset{''}{\text{C}}\text{uCl}^2$), sonst würden wohl Spuren des letztgenannten Körpers aufzufinden sein.

Das Kupfer schliefst sich hinsichtlich seiner Verbindungsverhältnisse an das Quecksilber an, und die von mir gebrauchten Benennungen *) *Cuprür* $\overset{''}{\text{C}}\text{u}$ (Atomgewicht = 126) und *Cuprid* $\overset{''}{\text{C}}\text{u}$ (Atom- und Moleculargewicht = 63), *Hydrargyrür* $\overset{''}{\text{H}}\text{g}$ (Atomgewicht = 400) und *Hydrargyrid* $\overset{''}{\text{H}}\text{g}$ (Atom- und Moleculargewicht = 200) beziehen sich auf die beiden

*) C. Weltzien, systematische Uebersicht der Silicate. Gieſsen 1864, S. XV.

verschiedenen Atomgewichte, mit welchen beide Metalle in ihren Verbindungen functioniren, so dafs jedes dieser Elemente gleichsam zwei verschiedene Metalle bildet, oder als Element (in den Cuprid- und Hydrargyridverbindungen) und als Radical, mit sich selbst verbunden, (in den Cuprür- und Hydrargyrürverbindungen) auftritt. Nach den von Kekulé aufgestellten Anschauungen könnte man für die Quecksilberverbindungen folgende graphische Darstellung anwenden:




Ein schlagendes Beispiel der Berechtigung dieser Annahmen und Ausdrucksweisen ist die Thatsache, dafs Hydrargyrürnitrat durch Hydrargyridchlorür wie durch jedes andere lösliche Chlormetall gefällt wird, indem Hydrargyrürchlorür und Hydrargyridnitrat gebildet werden:

$$\ddot{H}gN^2O^6 + \ddot{H}gCl^2 = \ddot{H}gCl^2 + \ddot{H}gN^2O^6.$$

# Mittheilungen aus dem Laboratorium in Innspruck.

## I. Zur Geschichte des Tyrosins;

von *L. Barth.*

Die Ansichten über die Constitution dieses interessanten Körpers sind durch die neuesten Untersuchungen so ziemlich

auf diejenige zurückgeführt worden, nach welcher er als Aethylamidosalicylsäure anzusprechen wäre.

Die Belege für diese Ansicht schienen die verschiedenen Zersetzungsproducte zu bieten, da derselbe Derivate des Phenyls und Acetyls*), sowie Ammoniak zu liefern im Stande ist. Es mufste daher befremden, dafs trotzdem eine Synthese des Tyrosins nicht gelang, obwohl der eingeschlagene Weg beinahe sicher hätte zu diesem Resultate führen müssen; ein Umstand, der einigermafsen an der Richtigkeit der ersterwähnten Hypothese zweifeln liefs.

Salicylsäure selbst war noch nie aus Tyrosin dargestellt, sondern ihre Anwesenheit blofs aus den Zersetzungsproducten erschlossen worden. Es konnte also wünschenswerth erscheinen, durch eine neue Zersetzungsweise wirklich Salicylsäure daraus zu erhalten. Das einfachste Mittel hierzu schien die Oxydation durch schmelzendes Kali, das die einmal gebildete Salicylsäure nicht weiter zersetzt**).

Zu diesem Zwecke wurde etwa ein Loth Tyrosin mit der vierfachen Menge Kalihydrat in der Silberschale verschmolzen, bis das Anfangs auftretende starke Schäumen und der bald sich entwickelnde Ammoniakgeruch aufgehört hatten. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die von Spuren eines harzartigen Körpers, sowie von auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali filtrirte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim Versetzen mit Schwefelsäure machte sich ein Geruch nach Essigsäure bemerklich.

---

*) Vgl. die letzte Untersuchung von Schmitt und Nasse, diese Annalen CXXXIII, 211 und Städeler, diese Annalen CXVI, 57.

**) Sitzungsberichte der kaiserlichen Academie der Wissenschaften, Bd. LI, S. 160. Diese Annalen CXXXIV, 281.

Die ätherischen Auszüge wurden dann destillirt und der Destillationsrückstand in heifsem Wasser aufgenommen. Alsbald nach dem Auskühlen krystallisirte eine Substanz in schönen langen Prismen, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Ihre äufseren Eigenschaften stimmten vollkommen mit denjenigen überein, die ein in neuester Zeit mehrfach beschriebener Körper zeigt : die Paraoxybenzoësäure. Alle Reactionen, die in dieser Richtung gemacht wurden, bestätigten die erste Vermuthung vollständig.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle löst man in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und dampft auf dem Wasserbade ein bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Dann versetzt man die kalte Lösung des so entstandenen Ammoniaksalzes mit einer mäfsig concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer. Sogleich erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von feinen Nadeln, die auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen stellen sie eine grünliche verfilzte Krystallmasse dar, von demselben Aussehen wie das früher beschriebene paraoxybenzoësaure Kupfer. Sie verloren bei 120° getrocknet 24,7 pC. Krystallwasser und gaben beim Glühen eine Menge Kupferoxyd, die 18,4 pC. metallischem Kupfer entsprach. Die Rechnung verlangt 24,2 pC. Wasser und 18,9 pC. Kupfer.

Löst man dieses Salz in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, so erhält man aus der filtrirten und etwas eingeengten Lösung schöne halbzolllange Nadeln, die bei 100° matt werden und bei 208 bis 210° schmelzen, die in kaltem Wasser schwerlöslich, leicht löslich aber in heifsem, in Alkohol und Aether sind, die alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren und mit den kohlensauren Salzen des Cadmiums, des Blei's und Silbers schnell die characteristischen Salze der Paraoxybenzoësäure geben.

Versetzt man ihre Lösung mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man eine flockig-krystallinische Ausscheidung von dreifach-gebromtem Phenylalkohol.

Die bei 110° vollständig getrocknete Substanz verlor 11,7 pC. Krystallwasser. Die für die lufttrockene Paraoxybenzoësäure von der Formel $C_7H_6O_3 + H_2O$ berechnete Menge ist 11,5 pC.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung :

| | gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| C | 60,7 | 60,9 |
| H | 4,3 | 4,3. |

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Substanz zum Theil und das krystallisirende Destillat, von dem mit übergehenden öligen Körper getrennt und umkrystallisirt, ist wieder unveränderte Paraoxybenzoësäure. Kurz alle angeführten Reactionen lassen keinen Zweifel über die Identität dieser beiden Säuren.

Die Zersetzungsgleichung des Tyrosins wäre dann folgende :

$$C_9H_{11}NO_3 + H_2O + O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + NH_3.$$

Die erhaltene Menge Paraoxybenzoësäure entsprach, in Anbetracht der unvermeidlichen Verluste, ziemlich genau dieser Gleichung.

Da die Paraoxybenzoësäure mit der Salicylsäure isomer ist, war die bisherige Ansicht über das Tyrosin allerdings die nächstliegende, umsomehr, als beide isomere Säuren mit gröfster Leichtigkeit Phenylverbindungen zu liefern im Stande sind. Das was sie noch zu bestätigen schien, die violette Farbenreaction der sulfotyrosinsauren Salze mit Eisenoxydsalzlösungen, ist, wie ich mich überzeugt habe, auch auf Rechnung der Paraoxybenzoësure zu schreiben.

Stellt man die Piria'sche, von Städeler modificirte Tyrosinreaction mit Paraoxybenzoësäure an, so erhält man eine dunkelrothe Farbenerscheinung.

Eine weitere Stütze für die frühere Ansicht schien in der zweiatomigen Natur des Tyrosins zu liegen, die dasselbe

als Derivat einer zweibasischen Säure zeigen müfste, und es wäre gegen die jetzt mitgetheilte Auffassung sprechend, wenn die Paraoxybenzoësäure, wie aus den bisherigen Analysen ihrer Salze hervorgeht, einbasisch wäre. Versuche in dieser Richtung angestellt zeigten aber, dafs die Paraoxybenzoësäure wirklich eine zweibasische Säure sei, und dafs man nach der Methode, nach welcher Piria die neutralen Salze der Salicylsäure dargestellt hat, ziemlich leicht Neutralsalze der Paraoxybenzoësäure von der Formel $C_7H_4R_2O_3$ erhält *).

Für die Synthese des Tyrosins, welches nunmehr sich am Einfachsten als ein Derivat der Amidoparaoxybenzoësäure

$$\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right)O_3}_{\text{Amidoparaoxybenzoësäure}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\NH\,.\,C_2H_5\end{matrix}\right)O_3}_{\text{Tyrosin}}$$

betrachten läfst, sind die eben mitgetheilten Verhältnisse von entschiedener Bedeutung, und es ist einleuchtend, dafs aus Salicylverbindungen niemals wird Tyrosin entstehen können, sondern dafs die entsprechenden isomeren für diese Reaction in Betracht kommen.

Das bis jetzt schon so oft beobachtete Auftreten der Paraoxybenzoësäure beweist die Wichtigkeit dieses Körpers, und aus einer Zusammenstellung der betreffenden Reactionen läfst sich noch auf einen Zusammenhang des Tyrosins mit der kürzlich von Prof. Hlasiwetz entdeckten Paracumarsäure schliefsen.

1) $\underbrace{C_8H_8O_3}_{\text{Anissäure.}} + HJ = CH_3J + C_7H_6O_3$ (Saytzeff)

2) $\underbrace{2\left(C_7\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2\right)}_{\text{Paraamidobenzoësäure.}} + N_2O_3 = H_2O + 4N + 2(C_7H_6O_3)$ (Fischer)

*) Eine genaue Beschreibung dieser Salze, die jetzt zu weit führen würde, soll später gegeben werden.

3) $C_9H_8O_3 + H_2O + O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_3$ (Hlasiwetz u. Malin)*)

Paracumarsäure.

4) $C_9H_{11}NO_3 + H_2O + O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_3 + NH_3$ (Barth)

Tyrosin.

5) $C_{14}H_{16}O_7 + O = 2H_2O + 2(C_7H_6O_3)$ (Malin)**)

Carthamin.

6) Aus Aloë. (Vielleicht $C_{15}H_{16}O_7 + O = C_7H_8O_2 + CO_2 +$
Aloëresinsäure Orcin
$H_2O + C_7H_6O_3$) (Hlasiwetz).

7) Aus Benzoëharz (Hlasiwetz u. Barth).

8) Aus Drachenblut (Hlasiwetz u. Barth).

Man sieht hieraus, dafs das Tyrosin in dem Verhältnisse zur Paracumarsäure steht, wie das Alanin zur Acrylsäure.

Die nächsten Versuche werden dahin gehen, eine durch Brom oder Jod substituirte Paraoxybenzoësäure zu erhalten, mittelst der dann weiterhin die Synthese des Tyrosins versucht werden kann.

Weitere Mittheilungen hierüber seien vorbehalten.

## II. Ueber das Carthamin;

von *G. Malin.*

In seiner Untersuchung über das Pflanzengelb †) fand Stein, dafs das Melin und das Melletin in Gegenwart von Wasser oder gelöst in Weingeist durch Natriumamalgam in

*) Im Drucke befindliche Untersuchungen.

**) Siehe die folgende Untersuchung.

†) Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862, S. 370; 1863, S. 467; Centralblatt 1862, S. 376.

einen rothen Körper verwandelt wird, welchen er Paracarthamin nannte und der sich nach seiner Annahme von Carthamin nur durch ein Plus von Wasser unterscheidet.

Die Beziehung zwischen Melin und Carthamin drückt er aus durch Melin + Buttersäure = Carthamin.

Es schien um so mehr der Mühe werth, die Annahme einer so nahen Beziehung zwischen dem Paracarthamin und Carthamin durch einen Versuch zu prüfen, als zuletzt Hlasiwetz und Pfaundler auch den Zusammenhang dieses Paracarthamins mit dem Isomorin, den des Melins (Quercitrins) mit dem Morin selbst nachgewiesen haben *).

Gehörte das Carthamin mit in diese Gruppe von Körpern, so war mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dafs man aus dem Carthamin auch Phloroglucin oder eine entsprechende ähnliche Verbindung erhalten würde, dafs überhaupt die Zersetzungsproducte des Carthamins diese Analogie unterstützen würden.

Die Einwirkung von Alkalien in der Hitze, die bei den genannten Körpern so leicht die Bildung von Phloroglucin zur Folge hat, schien sich für diesen Zweck am Besten zu empfehlen, und ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. Hlasiwetz diesen Versuch ausgeführt.

Eine gröfsere Quantität Saflor wurde nach dem Verfahren von Schlieper zuerst mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Wasser kaum mehr gelb gefärbt war, dann stark abgepreſst und mit einer verdünnten Lösung von Soda einige Stunden macerirt, wieder abgepreſst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt und durch Essigsäure das Carthamin ausgefällt. Der Niederschlag bestand aus schmutzigrothen Flocken, wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen.

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie vom 9. Juni 1864; Centralblatt 1864, S. 565.

Für die beabsichtigte Reaction erschien es unnöthig, ihn anders als durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser zu reinigen. Nur durch starkes Pressen zwischen Leinwand und Papier vom Wasser befreit, wurde er dann in dem Verhältnifs von 1 : 3 mit Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und in Wasser gelöste Proben der Schmelze, auf Zusatz einer Säure, keinen Niederschlag mehr gaben. Dann wurde das Ganze aufgelöst, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dickliche, krystallisirbare Flüssigkeit, die in Wasser gelöst nach dem Verjagen der letzten Aetherreste auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd eine schmutzig-weifse Fällung gab. Diese erwies sich bei weiterer Untersuchung als oxalsaures Bleioxyd.

Die davon abgelaufene Flüssigkeit lieferte nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff Krystalle von prismatischer Form, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle leicht zu reinigen waren.

Schon die äufseren Verhältnisse dieser Substanz liefsen sie als eine Verbindung erkennen, die in der letzteren Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Laboratorium war.

Ein näherer Vergleich ihrer Eigenschaften und die Analyse derselben liefs keinen Zweifel darüber, dafs sie Paraoxybenzoësäure sei.

Die Analyse ergab :

0,2805 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° getrocknet an Wasser 0,0325.

0,248 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,552 $CO_2$ und 0,100 HO.

| | $C_7H_6O_3$ | gefunden |
|---|---|---|
| C | 60,9 | 60,7 |
| H | 4,4 | 4,5 |

| | | |
|---|---|---|
| $C_7H_6O_3$ | berechnet | gefunden |
| $H_2O$ | 11,5 | 11,6. |

Es wurden mit dem Reste der Substanz auch die Salze des Kupfers und Cadmiums dargestellt, die, wenn auch ihre Mengen nicht grofs genug waren sie zu analysiren, doch ihren Eigenschaften nach zur Feststellung der Identität mit den paraoxybenzoësauren dienten.

Aufser der Bildung dieser Producte wäre nur noch zu erwähnen, dafs sich beim Absättigen der Kalischmelze ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnehmen liefs.

Schreibt man die Bildung dieser, so wie der kleinen Menge von Oxalsäure auf Rechnung der Nebenbestandtheile des rohen Carthamins und läfst man für dieses die bis jetzt angenommene, wenn auch nicht bewiesene Formel $C_{14}H_{16}O_7$ gelten, so liefse sich der Vorgang bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure einfach durch das Schema interpretiren:

$$C_{14}H_{16}O_7 + O = 2\,C_7H_6O_3 + 2\,H_2O.$$

Ohne hier weiter auf die Natur des Carthamins eingehen zu wollen, welche durch eine umfassendere Arbeit festgestellt werden müfste, scheint hiernach nur so viel gewifs, dafs ein Zusammenhang desselben mit dem Quercitrin und seinen Verwandten nicht besteht, eben so wenig wie die von Stein vermuthete Identität des Saflorgelbs und des sogenannten Melins nach Bolley's Versuchen anzunehmen statthaft ist (Centralblatt 1864, S. 926).

Bemerkt sei nur noch, dafs das gelbbraune Extract, welches man durch Eindampfen des wässerigen Saflorauszugs erhält, beim Schmelzen mit Kali gleichfalls kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure neben anderen Producten liefert.

Carthamin sowohl wie auch das Saflorgelb lassen sich ferner in alkalischer Lösung durch Wasserstoff entfärben.

# III. Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids;

von *A. Graf Grabowski.*

Für die Darstellung gröfserer Mengen Phosphorsäureanhydrids haben die bekannten Apparate, namentlich der von Delalande, so viel Unbequemes und Umständliches, dafs die Beschreibung einer Vorrichtung, die ihren Zweck besser erfüllt, Vielen vielleicht nicht unwillkommen ist.

Eine solche mufs eine leichte und schnelle Erneuerung der Luft gestatten, ein Abnehmen oder Ueberfüllen der Säure in das Sammelgefäfs umgehen, möglichst einfach zu handhaben und unzerbrechlich sein.

Die von mir construirte leistet das Verlangte: es lassen sich darin continuirlich beliebige Mengen Phosphor verbrennen und man erhält in kürzerer Zeit eine reichlichere Ausbeute, als nach den anderen Methoden.

In Figur 2 auf Tafel I ist *a* eine unten offene Trommel, 14 Zoll hoch und 12 Zoll weit, aus verzinntem, hart gelöthetem Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestell getragen und hat oben einen innen geknickten, etwa 1 Zoll weiten Schornstein *b*, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes *c* verengern kann. *d* ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpfropfen *e* festgesteckt ist. Dieser seinerseits pafst in die viereckige $1^1/_2$ Zoll weite Tubulatur *f* der Trommel *a*.

*g* ist ein Glasgefäfs, in das ein weitmündiger, blecherner Trichter *h*, der oben etwa $^1/_4$ Zoll weiter ist als die Trommel, genau pafst.

Durch Wegnahme des Brettchens *i* kann die Spalte zwischen *a* und *h* vergröfsert werden, wenn die entsauerstoffte Luft, die dann bei *c* entweicht, erneuert werden soll.

Beim Beginn der Operation wird der Löffel mittelst einer Spirituslampe erhitzt und der in die Glasbüchse hineingepafste Trichter möglichst schliefsend an die Trommel gestellt.

Der in Stücke geschnittene, gut abgetrocknete Phosphor wird jetzt mit einer Zange eingetragen, indem man den heifsen Löffel am Pfropfen fassend der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinlegt und den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt.

Der Gang der Verbrennung kann von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur beobachtet werden. Den Luftzutritt regelt man mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein.

Nur Anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel; die aus dem Schornstein austretende Dampfmenge ist, wenn man mit der Erneuerung der Luft wartet bis der Phosphor abgebrannt ist, ganz unbeträchtlich.

Arbeitet man bei trockenem Wetter, so ist das Product immer pulverig und läfst sich leicht und vollständig mit den Händen in das Glasgefäfs herunterklopfen, das man durch ein zweites ersetzt, wenn das erste gefüllt ist.

Die theoretische Ausbeute wird bei keiner der bekannten Methoden erreicht; nach der hier beschriebenen ist sie um mehrere Procente gröfser als sonst, wie die Menge des im Löffel hinterbleibenden rothen Phosphors eine ganz geringe ist.

# Ueber ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren;

von *Th. Harnitz-Harnitzky* *).

Mitscherlich hat gezeigt, dafs die Säuren aus der Reihe der s. g. fetten Säuren und aus der der aromatischen Säuren unter dem Einflufs ätzender Alkalien und hoher Temperatur sich zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen spalten, welche 1 Atom Kohlenstoff weniger und eben so viel Wasserstoffatome enthalten, wie die angewendete Säure, entsprechend der Gleichung :

$$C_nH_{2n}O_2 = CO_2 + C_{n-1}H_{2n}.$$

Er drückte diese Zersetzungsweise in der Art aus, dafs er sagte, alle diese Säuren seien Verbindungen von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen.

Ich habe im verflossenen Jahre gezeigt, dafs man in der Reihe der aromatischen Säuren die Reaction im umgekehrten Sinne realisiren, nämlich die Kohlensäure wieder mit dem Benzol vereinigen kann; auf diese Art habe ich die Benzoësäure erhalten. Jetzt ist es mir auch gelungen, die Kohlensäure mit einigen Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der fetten Säuren zu vereinigen, und ich habe auf diese Art die entsprechenden flüchtigen fetten Säuren erhalten.

Um die Kohlensäure zuzuführen bediente ich mich des Chlorkohlenoxyds. Aus Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas habe ich Essigsäure, aus Chlorkohlenoxyd und Amylwasserstoff Capronsäure erhalten.

*Synthese der Essigsäure.* — Werden Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas in eine auf 120° erhitzte Retorte geleitet, so verbinden sie sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoff-

*) Compt. rend. LX, 928.

säure und Bildung von Chloracetyl, welches wiederum mit Wasser Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet. Die sehr energische Einwirkung und die rasche Strömung der Gase lassen in den Vorlagen, selbst wenn diese gut abgekühlt sind, nur wenig von dem entstehenden Product sich ansammeln, und der gröfste Theil desselben wurde in einer mit den Vorlagen communicirenden, mit Aetznatronlösung gefüllten Flasche aufgefangen. Die in den Vorlagen verdichtete Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften des Chloracetyls: der Geruch, das Verhalten zu Wasser, der Siedepunkt, das Verhalten zu Schwefelsäure und Alkohol und zu Eisenchlorid zeigten, dafs sie wirklich Nichts Anderes als Chloracetyl war.

Die sauer reagirend gewordene Aetznatronlösung wurde mittelst Natron neutralisirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt und die Flüssigkeit filtrirt. Bei dem Erkalten des Filtrats schieden sich dicke Krystalle, rhombische Prismen, aus. Diese Krystalle liefsen bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol den characteristischen Geruch des Essigäthers sich entwickeln; ihre wässerige Lösung gab bei Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die Krystalle wurden mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen; die übergehende Flüssigkeit reagirte stark sauer und roch sehr deutlich nach Essigsäure. Diese Flüssigkeit wurde heifs mit Silberoxyd gesättigt und filtrirt; nach dem Erkalten schieden sich schöne nadelförmige Krystalle aus, deren Analyse der Formel $C_2H_3AgO_2$ entsprechende Zahlen ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gefunden: | 14,29 pC. C; | 1,26 pC. H; | 64,52 pC. Ag; |
| Berechnet: | 14,37 „ „ | 1,79 „ „ | 64,67 „ „. |

Alle diese Thatsachen zusammen zeigen, dafs bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Sumpfgas zunächst Chloracetyl entsteht, welches dann mit Wasser Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet:

$$C_5H_{11} + COCl_2 = C_5H_{11}OCl + HCl;$$
$$C_5H_{11}OCl + H_2O = C_5H_{10}O_2 + HCl.$$

*Synthese der Capronsäure.* — Amylwasserstoff giebt bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd Chlorcapronyl und Chlorwasserstoffsäure. Die Einwirkung geht unter denselben Bedingungen, wie sie für den vorhergehenden Fall beschrieben wurden, vor sich. In den gut abgekühlten Vorlagen verdichtete sich eine ölartige Flüssigkeit, welche, nachdem sie zur Verjagung von unangegriffen gebliebenem Amylwasserstoff im Wasserbad erwärmt worden war, keinen constanten Siedepunkt zeigte, was auf der Beimischung chlorhaltiger Substitutionsproducte des Amylwasserstoffs beruht. Um das Product rein zu erhalten, mufste ich die zwîschen 115 und 140° übergegangene Portion nehmen und sie mit absolutem Alkohol behandeln, so dafs capronsaures Aethyl gebildet wurde. Die bei abermaliger Destillation bei 161 bis 163° übergehende Portion war eine Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, stark aromatisch wie Capronsäure-Aether riechend, dessen Zusammensetzung sie auch bei der Analyse ergab :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| gefunden : | 66,27 | pC. | C; | 11,22 | pC. H; |
| berechnet : | 66,66 | „ | „ | 11,11 | „ „ . |

Die Lösung in Aetzkali gab nach dem Eindampfen zur Trockne und Behandeln mit Schwefelsäure eine ölartige Flüssigkeit, die specifisch leichter als Wasser war und den characteristischen Geruch der Capronsäure besafs. Ich habe diese Flüssigkeit mit Aetzbaryt gesättigt und die so erhaltene Masse mit siedendem Alkohol behandelt; bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit erhielt ich nadelförmige, an der Luft matt werdende Krystalle, deren Baryumgehalt (gefunden 37,37 pC.) dem des capronsauren Baryts (berechnet 37,32 pC.) entsprach.

Es geht hieraus hervor, dafs bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Amylwasserstoff sich zuerst Chlorcapronyl bildet, welches seinerseits mit Wasser zu Capronsäure und Chlorwasserstoffsäure wird :

$$\begin{aligned} C_5H_{12} + COCl_2 &= C_6H_{11}OCl + HCl; \\ C_6H_{11}OCl + H_2O &= C_6H_{12}O_2 + HCl. \end{aligned}$$

Diese Versuche ergeben ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren. Man weifs aus den schönen Versuchen von Berthelot und Wurtz, dafs man, von den Elementen oder den einfachsten unorganischen und organischen Verbindungen ausgehend, durch Synthese verschiedene Kohlenwasserstoffe aus der Reihe $C_nH_{2n+2}$ erhalten kann, aus welchen sich nun mittelst Chlorkohlenoxyd die verschiedenen Glieder aus der Reihe der fetten Säuren darstellen lassen.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

## Ueber Methoxysalylsäure;

vorläufige Notiz

von *Carl Graebe.*

Die neuesten Erfahrungen über die Isomerieen der aromatischen Säuren lassen voraussehen, dafs es eine Säure geben mufs, die zu der Salicylsäure in derselben Beziehung steht, wie die Anissäure zur Paraoxybenzoësäure. Dafs das Gaultheriaöl nicht diese Methoxysalylsäure ist, wie viele Chemiker noch heut zu Tage annehmen, sondern dafs es als Salicylsäuremethyläther aufgefafst werden mufs, wie diefs schon Kolbe und Lautemann *) ausgesprochen, geht aus dessen ganzem Verhalten hervor.

*) Diese Annalen CXV, 174.

Es war zu erwarten, dafs die Methoxysalylsäure durch Behandeln des Cahours'schen Methylsalicylsäuremethyläthers mit Kali entstehe. Trotz der Angabe Cahours'*), dafs sich hierbei Salicylsäure bilde, wurde der Versuch wiederholt. Es schied sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit eine krystallinische Säure aus, die in der That Methoxysalylsäure und nicht Salicylsäure war.

Die *Methoxysalylsäure* krystallisirt in grofsen Tafeln. In kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser so wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Lösung reagirt stark sauer, wird aber nicht wie die Salicylsäure durch Eisenchlorid gefärbt. Aus kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°, der der Salicylsäure bei 159°. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt dabei zum Theil in Anisol und Kohlensäure. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel $C_8H_8O_3$ entsprechen.

Auf dieselbe Weise, wie ich obige Säure erhalten habe, ist es mir auch gelungen die *Aethoxysalylsäure* aus dem von Cahours als Methylsalicylsäureäthyläther beschriebenen Körper zu erhalten. Diese Bildungsweise zeigt auf das Bestimmteste, dafs dieser Aether Aethoxysalylsäuremethyläther (Aethylsalicyläuremethyläther) ist und man die aus Gaultheriaöl und Kali entstehende Verbindung als Kaliumoxysalylsäuremethyläther aufzufassen habe.

Ich behalte mir vor, das Nähere über Darstellung und Eigenschaften dieser beiden neuen Säuren in einer ausführlichen Abhandlung mitzutheilen.

Erlenmeyer's Laboratorium in Heidelberg.

*) Diese Annalen XCII, 315.

# Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden;

von *Th. Harnitzky* und *N. Menschutkine* *).

Die einatomigen Alkohole bilden mit den Aldehyden Verbindungen, die unter dem Namen der Acetale bekannt sind. Diese Körper entstehen unter Elimination von Wasser; die Reaction hat statt zwischen 2 Mol. des einatomigen Alkohols und 1 Mol. Aldehyd. Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole haben auch das Vermögen, mit den Aldehyden Verbindungen zu bilden, welche dem Acetal analog sind; man kennt nur Eine derselben, welche Wurtz unter der Bezeichnung Aethylen-Aethyliden-Oxyd beschrieben hat. Wir haben jetzt diese Gruppe von Verbindungen vervollständigt, indem wir die Verbindungen eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins, mit den Aldehyden gefunden haben, welche Verbindungen wir allgemein als *Glycerale* zu bezeichnen vorschlagen. Die Glycerale bilden sich gemäfs der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + \text{Aldehyd} - H_2O = \text{Glyceral.}$$

*Acetoglyceral* $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}O_3$. — Man erhitzt Glycerin **) und Essigsäure-Aldehyd in geschlossenen Röhren während 30 Stunden auf 170 bis 180°. Nach beendeter Einwirkung fractionirt man den Inhalt der Röhren und scheidet das zwischen 184 und 188° siedende Acetoglyceral für sich ab; die Analyse desselben entsprach der Formel $C_5H_{10}O_3$ (gefunden 50,40 pC. C und 8,72 pC. H; berechnet 50,84 pC. C und

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1865, III, 253.

**) Das Glycerin war vor der Anwendung einige Stunden lang auf 160° erhitzt, dann über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet worden.

8,47 pC. H). Die Dampfdichte wurde = 4,162 gefunden; die theoretisch berechnete ist = 4,088. — Das Acetoglyceral hat das spec. Gewicht 1,081 bei 0°. Es ist wenig löslich in Wasser, durch welches es ziemlich leicht zersetzt wird. Frisch destillirt ist es geruchlos, aber die Feuchtigkeit der Luft läfst bald den Geruch des Essigsäure-Aldehyds auftreten. Die reine Verbindung zersetzt sich theilweise an der Luft, und die Destillation weist dann die Gegenwart von Essigsäure-Aldehyd nach.

*Valeroglyceral* $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}O_3$. — Erhitzt man Glycerin mit Valeriansäure-Aldehyd, so bemerkt man, dafs die obere Schichte zunimmt. Nach 24stündigem Erhitzen auf 170 bis 180° tritt keine weitere Zunahme ein und die Einwirkung ist beendet. Durch Destillation des Inhalts der Röhren erhält man einen constant zwischen 224 und 228° siedenden Körper, das Valeroglyceral. Die Analyse ergab der Formel $C_8H_{16}O_3$ entsprechende Zahlen (gefunden 59,73 u. 59,26 pC. C und 10,45 u. 10,37 pC. H; berechnet 60,00 pC. C und 10,00 pC. H). Eine Bestätigung dieser Formel ergab die Bestimmung der Dampfdichte; diese wurde gefunden = 5,526, während die theoretisch berechnete = 5,544 ist. — Das Valeroglyceral ist unlöslich in Wasser, hat das spec. Gewicht = 1,027 bei 0°. Es besitzt einen sehr schwachen Geruch; durch die Feuchtigkeit der Luft wird es zersetzt und dann tritt der Geruch nach Valeriansäure-Aldehyd auf.

*Benzoglyceral* $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\}O_3$. — Benzoësäure-Aldehyd wurde mit Glycerin auf 200° erhitzt, bis die obere Schichte nicht mehr zunahm. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit war unter gewöhnlichem Druck nur theilweise destillirbar. Unter 20$^{mm}$ Quecksilberdruck wurde eine ziemlich regelmäfsig bei

190 bis 200° siedende Flüssigkeit aufgesammelt, deren Analyse Zahlen ergab, welche den nach der Formel $C_{10}H_{12}O_3$ sich berechnenden ziemlich nahe kommen (gefunden 65,28 pC. C und 6,70 H; berechnet 66,66 pC. C und 6,66 H). Die Verbindung wurde nicht rein erhalten; es wird immer etwas Glycerin mit übergerissen. — Das Benzoglyceral ist specifisch schwerer als Wasser, geruchlos; es wird durch Wasser sehr leicht zersetzt und entwickelt dann den Geruch nach Bittermandelöl.

Wenn man äquivalente Mengen Glycerin und Aldehyd nimmt, so gelingt es nicht, die ganze Menge des Aldehyds in Verbindung zu bringen. Wie bei der Aetherification der Alkohole gehen gleichzeitig zwei sich entgegengesetzte Reactionen vor sich : bei der einen verbinden sich das Glycerin und das Aldehyd unter Elimination von Wasser zu Glyceral; bei der anderen zersetzt das eliminirte Wasser das Glyceral.

Diese Untersuchungen zeigen, dafs die Aldehyde, welche einerseits mit den Säuren Verbindungen bilden, andererseits auch in Verbindung mit den ein- und den mehratomigen Alkoholen eingehen können Unter den letzteren Verbindungen sind die mit den einatomigen Alkoholen die beständigsten; die Glycerale verändern sich selbst an der Luft.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung der Glycerale wie auch die der Acetale weiter fortzusetzen. — Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ausgegeben den 17. October 1865.

Fig. 1.

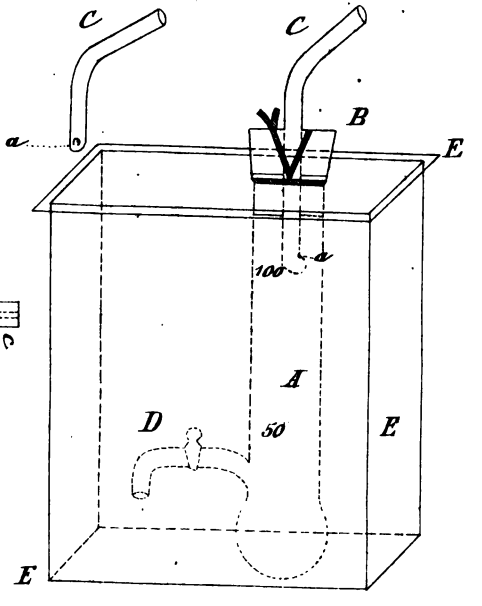
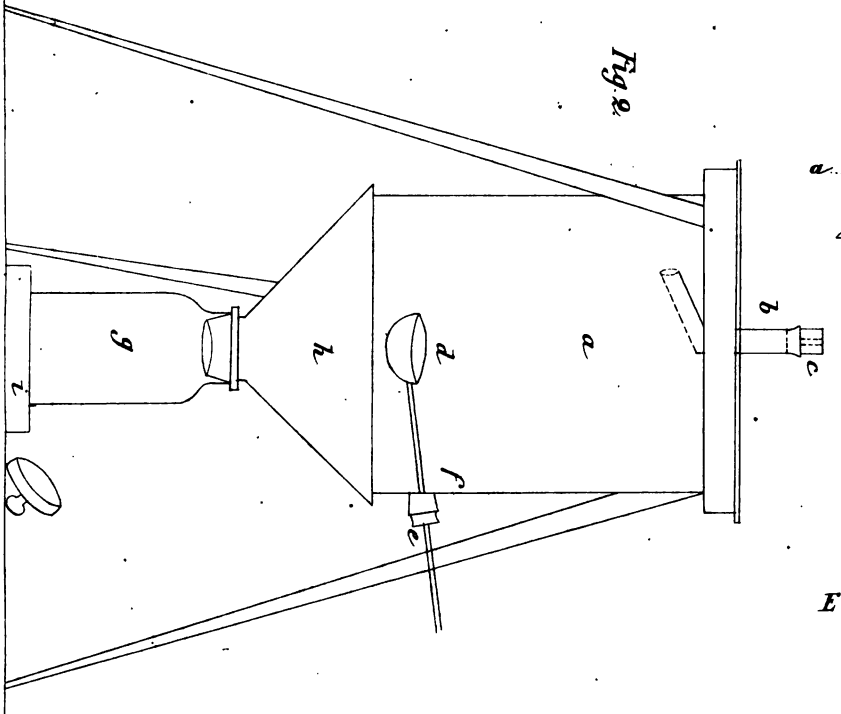



Fig. 2.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes zweites Heft.

# Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. in organischen Substanzen;

von *L. Carius.*

Die Methode zur Bestimmung von Schwefel u. s. w. in organischen Substanzen, welche ich früher *) beschrieben habe, besitzt als wesentliche Eigenthümlichkeit die Anwendung des *zugeschmolzenen Rohres* und eines Oxydationsmittels in *saurer* Flüssigkeit. Bei dieser Methode kann natürlich das Oxydationsmittel je nach den Umständen variirt werden, worauf ich auch schon früher aufmerksam machte. Ich zog indessen früher in allen Fällen die Anwendung von Salpetersäure vor, weil sie die einfachsten analytischen Bestimmungen gestattet; daher suchte ich auch den Schwefel, der in der äthylschwefligen Säure und ähnlichen Körpern nicht direct völlig oxydirt wird, durch Neutralisation der durch Erhitzen erhaltenen, aus dem Rohr genommenen Lösung mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und Schmelzen im Platingefäfs zu bestimmen. Ich habe bei der aufserordentlich grofsen Zahl von Bestimmungen des Schwefels, die in meinem Laborato-

*) Diese Annalen CXVI, 1.

rium nach dieser Methode ausgeführt sind, genügend Gelegenheit gehabt, mich von ihrer Vortrefflichkeit zu überzeugen *).

Die grofsen Vorzüge, welche die Methode der Oxydation im *zugeschmolzenen Rohre* vor anderen bekannten Methoden besitzt, machte es mir aber wünschenswerth, dieselbe auch denen zugänglich zu machen, welche das in vielen Fällen erforderliche Abdampfen und Schmelzen vermieden wünschen. Ich habe daher zur Auffindung eines solchen Weges meine früheren Versuche über die Oxydation organischer Substanzen in saurer Lösung wieder aufgenommen, und bin zu einem für alle Fälle genügenden Resultate gelangt.

Die vollständige Oxydation sehr beständiger organischer Substanzen gelingt aufser durch *jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat*, welches Oxydationsmittel hier leider ausgeschlossen bleibt, nur noch durch *chromsaures Kali* und *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht in zweckmäfsiger Weise. Der Grund hiervon liegt zum Theil darin, dafs das Oxydationsmittel entweder bei der gegebenen Temperatur (gegen 200°) theilweise gasförmig sein mufs, wie die Salpetersäure, oder dafs dasselbe, wie Schwefelsäurehydrat, auf die etwa entstandenen organischen Gase eine stark absorbirende Wirkung äufsern mufs; daher wirkt chromsaures Kali und eine nur zur Abscheidung der Chromsäure genügende Menge Salpetersäure sehr unvollständig. Jodsaures Silber und Sal-

*) P. Griefs bemerkt (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1864, 538), alle Versuche, den Schwefel in der Verbindung $C_{14}H_{10}8O_8$ nach meinen Angaben zu bestimmen, seien erfolglos geblieben. Persönlichen Mittheilungen zufolge hat er aber die Substanz nur mit Salpetersäure im Rohr erhitzt, nicht auch das Product dieser Erhitzung neutralisirt, verdampft und geschmolzen. Hätte er letzteres gethan, so würde er sicher richtige Resultate erhalten haben.

petersäure lassen sich nicht benutzen, weil sie häufig die Bildung sehr beständiger jodhaltiger organischer Körper veranlassen können.

Erhitzt man zweifach-chromsaures Kali und überschüssige Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht für sich, so entwickelt sich schon bei 100° langsam etwas Sauerstoffgas aus der Chromsäure; ist aber eine organische Substanz zugleich vorhanden, so entsteht beim Erhitzen salpetrige Säure, die beim Erkalten des Rohres völlig wieder verschwindet, wenn sonst nicht zu wenig Chromsäure vorhanden war. Daraus geht hervor, dafs es auch hier hauptsächlich die Salpetersäure ist, welche die Oxydation ausführt, dafs die dabei entstandene salpetrige Saure aber besonders beim Erkalten von der noch unzersetzten Chromsäure wieder in Salpetersäure verwandelt wird. Letzterer Umstand ist für die Methode von grofser Wichtigkeit, indem er verhütet, dafs durch die gasförmigen Reductionsproducte der Salpetersäure ein zu starker Druck auf die Röhrenwände ausgeübt wird, so dafs, während bei Anwendung von Säure von 1,4 spec. Gew. allein nur bei grofser Vorsicht auf 200° erhitzt werden darf, bei Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht nur ein *schlecht* hergerichtetes Rohr bei 200 bis 250° explodirt.

Zur Ausführung der Oxydation wendet man durch Umkrystallisiren sicher gereinigtes zweifach-chromsaures Kali in solchem Verhältnifs an, dafs es bei der Oxydation der organischen Substanz salpetersaures Kali und salpetersaures Chromoxyd bildend in kleinem Ueberschufs vorhanden ist; ein sehr grofser Ueberschufs erschwert die Entfernung der Chromsäure nach der Oxydation, ein nicht genügender Zusatz macht die völlige Oxydation zweifelhaft.

$Cr_4K_2O_7$ liefern also : $O_3$ = 297,2 : 48.

Von der Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht *) scheint etwa das 3- bis 4fache Gewicht des angewandten chromsauren Salzes zu genügen, ein gröfserer Ueberschufs indessen durchaus unschädlich zu sein.

Die Herrichtung, Erhitzung und das Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres geschieht genau so, wie ich es früher schon beschrieben habe. Man erhält nach der Oxydation eine braungrüne Flüssigkeit, die im Becherglase auf ihr 8- bis 10faches Volum verdünnt wird. — Hat man in dieser Flüssigkeit Schwefelsäure zu bestimmen, so wird darin durch Chlorbaryum eine Fällung hervorgebracht, welche eine grofse Menge von chromsaurem neben dem schwefelsauren Baryt enthält, welcher letztere sich weder durch Digestion mit Salzsäure, noch durch Behandlung mit Reductionsmitteln sicher von ersterem befreien läfst. Diesem Uebelstande kann man sicher entgehen, wenn man die verdünnte Flüssigkeit mit etwas Aethylalkohol versetzt **), und darauf etwa eine Stunde lang erwärmt. Die Reduction der Chromsäure ist ganz vollständig, und die Oxydationsproducte des Alkohols schaden für keine Bestimmung. Die Flüssigkeit ist nach der Reduction rein chromviolett gefärbt und Ammoniak fällt daraus *violettes* Chromoxydhydrat, dessen Entstehung durch die Gegenwart der Salpetersäure bedingt scheint. Der aus der erhaltenen Flüssigkeit gefällte schwefelsaure Baryt ist völlig frei von Chrom.

Die im Vorhergehenden beschriebene Abänderung der früher von mir angegebenen Methode ist schon seit etwa 2 Jahren in sehr zahlreichen Fällen in meinem Laboratorium

---

*) Die Salpetersäure dieser Concentration (etwa 50 pC. $NH\Theta_3$) ist besonders rein im Handel.

**) Ich wende im Allgemeinen 5 bis 10 CC. Alkohol an.

angewandt; ich mache sie erst jetzt bekannt, da ich eine *völlige* Sicherheit für ihre Brauchbarkeit zu haben wünschte. Als analytische Belege für dieselbe gebe ich die Resultate der Analyse einiger besonders zu diesem Zweck rein dargestellter Verbindungen.

*Aethylschwefligsaures Kupfer* bei 120° getrocknet = $C_2H_5CuSO_3$, $OH_2$ *). Die Analysen 1 und 2 wurden nach der neuen Abänderung der Methode unter Anwendung der *fünffachen* Menge der Substanz an chromsaurem Kali, Analyse 3 wie früher durch Erhitzen im Rohr, Neutralisiren, Abdampfen und Schmelzen ausgeführt:

| | Angewandt | Schwefels. Baryt | Kupferoxyd |
|---|---|---|---|
| 1. | 0,4060 | 0,5967 | — |
| 2. | 0,3427 | 0,4972 | — |
| 3. | 0,5042 | 0,7360 | 0,1253. |

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_2H_5CuSO_3$, $OH_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | |
| Schwefel | 20,18 | 19,93 | 20,04 | 20,16 pC. |
| Kupfer | — | — | 19,85 | 19,97 „ |

*Phenylschwefligsaures Natron* bei 160° getrocknet = $C_6H_5NaSO_3$ unter Anwendung der 9- bis 10fachen Menge chromsauren Kali's:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Angewandt | 0,2440 | 0,1957 | 0,2527 |
| Schwefels. Baryt | 0,3162 | 0,2528 | 0,3274. |

| | 1. | 2. | 3. | Berechnet für $C_6H_5NaSO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Schwefel | 17,80 | 17,70 | 17,79 | 17,77 pC. |

*Sulfobenzid* $C_{12}H_{10}SO_2$; 0,2655 Grm. Substanz gaben 0,2822 schwefelsauren Baryt = 14,60 pC. Schwefel; berechnet 14,68 pC.

*) Das krystallisirte Salz $(C_2H_5CuSO_3)_2$, $(OH_2)_5$ soll nach älteren Angaben bei 120° $(OH_2)_2$ verlieren; ich habe gefunden, dafs es bei 120° $(OH_2)_3$ verliert und gebe daher die Bestimmung des Kupfers mit an.

*Verbindung* $C_{14}H_8SO_8$ von P. Griefs *) :

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| Angewandt | 0,2504 | 0,1682 |
| Schwefels. Baryt | 0,1758 | 0,1178. |

| | 1. | 2. | Berechnet für $C_{14}H_{10}SO_8$ |
|---|---|---|---|
| Schwefel | 9,64 | 9,62 | 9,52. |

Ueber die Bestimmung anderer Elemente habe ich dem Angeführten nur wenig hinzuzufügen. Sie geschieht in der durch die Oxydation erhaltenen Flüssigkeit nach den gewöhnlichen Regeln der Analyse für diese Elemente. Leider wird indessen zuweilen die leichte Ausführung solcher Bestimmungen durch die Gegenwart des Chromoxydes beeinträchtigt. Diefs ist z. B. besonders der Fall bei Bestimmung des Phosphors, wo sich die durch Oxydation entstandene Phosphorsäure nach den bekannten Methoden nicht hinreichend genau bestimmen läfst, und auch ihre Trennung von dem Chromoxyd zu umständlich ist. Für Bestimmung des Phosphors ist aber die Methode der Oxydation im zugeschmolzenen Rohre besonders empfehlenswerth, da dieselbe allein eine Verunreinigung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia vermeidet.

Alle bis dahin untersuchten Körper lassen ihren Gehalt an Phosphor durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure allein sicher als Phosphorsäure bestimmen. Sollte daher eine solche Verbindung zugleich Schwefel oder ein anderes Element enthalten, in einer Form, worin dasselbe einen Zusatz von chromsaurem Kali bei der Oxydation

*) Ich spreche hiermit Herrn P. Griefs meinen besten Dank aus für die Freundlichkeit, mit der er mir zweimal von der schwierig darstellbaren Verbindung mittheilte. Die Analyse der ersten Sendung ergab im Mittel etwa 0,3 pC. Schwefel zu wenig, die der zweiten ist oben angeführt.

erforderlich machte, so würde der beste Weg sein, den Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure allein zu bestimmen, und, falls man das Abdampfen und Schmelzen auch hier vermeiden will, zur Bestimmung von Schwefel u. s. w. einen neuen Versuch unter Anwendung von chromsaurem Kali und Salpetersäure anzustellen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dafs die organischen Verbindungen, welche ihren Gehalt an Schwefel nicht leicht, z. B. durch Salpetersäure, in Schwefelsäure verwandeln lassen, solche sind, welche durch Verbindung von Sulfiden oder Sulfhydraten organischer Radicale mit Sauerstoff oder Chlor u. s. w. entstehen. Ich hielt daher eine ähnliche gröfsere Beständigkeit gegen Oxydationsmittel auch bei solchen Körpern für möglich, die wir als Verbindungen organischer Radicale mit Phosphor oder anderen Elementen ansehen, oder deren weiteren Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor u. s. w.

Aus diesem Grunde habe ich den Versuch gemacht, Teträthylphosphoniumjodür durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre zu analysiren. Die Bestimmung des Jods gelingt auf diese Weise sehr leicht und völlig sicher; der Phosphor wurde aber selbst bei Anwendung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht und bei 200° nur zum kleinen Theil als Phosphorsäure erhalten. Eben so wenig liefs sich auf diese Weise der Phosphor im Triäthylphosphinoxyd bestimmen.

Das einzige Oxydationsmittel zum Zwecke der Analyse dieser Körper, welches ich geeignet gefunden habe, ist jodsaures Silber und Schwefelsäurehydrat, bei dessen Anwendung eine Temperatur von 180° zur vollständigen Oxydation genügt, und die Bestimmung der Phosphorsäure sehr einfach ist. — Die Ausführung eines solchen Versuches ist folgende: Man bringt die in einem sehr dünnwandigen Glaskügelchen eingeschmolzene und gewogene Substanz in ein 150 bis 200 MM.

langes, unten zugeschmolzenes Stück Verbrennungsrohr, füllt das jodsaure Silber und etwa dessen doppeltes Volum reines Schwefelsäurehydrat dazu, zieht das Rohr vor der Lampe in der von mir früher beschriebenen Weise aus, schmilzt zu und erhitzt nach dem Zerschellen des Glaskügelchens. Die Menge des angewandten jodsauren Silbers mufs mindestens $^1/_5$ mehr betragen, als zur Oxydation nach dem Verhältnifs $JAg\Theta_3 = JAg + \Theta_3$ nöthig wäre, da sich sonst Jodwasserstoff und dessen Zersetzungsproducte mit Schwefelsäure bilden könnten. Soll nur die Phosphorsäure bestimmt werden, so bringt man den Inhalt des wieder erkalteten Rohres, dessen Spitze man vorher aufblasen liefs, in kaltes Wasser, filtrirt, nachdem Alles fein vertheilt ist, von dem ungelöst Gebliebenen ($JAg\Theta_3$, JAg und Glassplitter) ab, erhitzt das Filtrat unter Zusatz von wenig schwefliger Säure, filtrirt von dem dabei aus dem gelöst gewesenen jodsauren Silber entstandenen Jodsilber ab, und fällt endlich wie gewöhnlich aus dem durch Verdampfen concentrirten Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia.— Ich brauche kaum hinzuzufügen, dafs man diese Bestimmung des Phosphors mit der des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs verbinden kann, indem man dabei im Allgemeinen verfährt, wie von Ladenburg*) für die Bestimmung der letzteren Elemente durch *Oxydation im zugeschmolzenen Rohre* beschrieben ist. Zu diesem Zwecke bestimmt man in dem nach dem Vermischen des Röhreninhaltes mit Wasser und gelindem Erwärmen, bis alles Jod wieder in jodsaures Silber und Jodsilber übergegangen ist, erhaltenen unlöslichen Rückstande den Sauerstoff durch Titrirung mit Jodlösung, sammelt das aus dem Filtrate von jenem unlöslichen Rückstande durch Zusatz von schwefliger Säure wie oben angegeben erhaltene

*) Diese Annalen CXXXV, 1.

Jodsilber, wägt dasselbe und bringt den ihm zur Bildung von jodsaurem Silber entsprechenden Sauerstoff als solchen bei der Oxydation *nicht verbrauchten* mit in Rechnung, da derselbe von dem in Lösung gegangenen Theile des überschüssigen jodsauren Silbers herrührt.

Ich führe hier die Resultate einer solchen vollständigen Analyse an, welche zeigen, dafs die Bestimmung des Phosphors sehr genau, die der übrigen Elemente aber weniger gut ausfällt. Der einzige Grund davon ist, dafs wegen der gröfseren Menge Substanz auch eine gröfsere Menge von jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat angewandt werden mufs, und so die Austreibung der Kohlensäure aus dem Oxydationsproduct erschwert wird.

*Triäthylphosphinoxyd*, $\Theta P(C_2H_5)_3$, nach der in einer folgenden Notiz beschriebenen neuen Methode erhalten und gereinigt.

Angewandt : 0,1632 Grm. Substanz ; 3,0378 $JAg\Theta_3$.

Gewicht des zugeschmolzenen Rohres = J = 55,9438

Gewicht des Rohres nach Entfernung der $C\Theta_2$ = 55,6242

Gefundene Kohlensäure = 0,3196.

n = 5; t' = 3; t = 66,4; $\alpha$ = 0,004179 *); JAg = 0,0822, Ag = 0,0078. Daher verbrauchter Sauerstoff = $O_v$ = 0,4082.

(J — $C\Theta_2$) — J(— A + $O_v$) = 0,2518 Phosphorsäure + Wasser; gefundene pyrophosphorsaure Magnesia 0,1346; also Phosphorsäure 0,0861 und Wasser 0,1657. Sauerstoff in den gefundenen Oxyden 0,4283 — $O_v$ = 0,0201 Sauerstoffgehalt der Substanz.

| | Gefunden | Berechnet für $\Theta P(C_2H_5)_3$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,40 | 53,73 |
| Wasserstoff | 11,28 | 11,19 |
| Sauerstoff | 12,31 | 11,94 |
| Phosphor | 23,03 | 23,14 |
| | 100,02 | 100,00. |

*) Ich setze voraus, dafs die Bezeichnungen n, t', t und $\alpha$ in derselben Bedeutung, wie sie Bunsen ursprünglich für die Rechnungselemente der Jodtitrirung gebrauchte, allgemein verständlich sind.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Körpern durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre führte ich anfänglich unter Anwendung von Salpetersäure allein aus. Später *) schlug ich vor, festes salpetersaures Silber gleich bei der Oxydation zuzusetzen und das gebildete Chlorsilber u. s. w. mit den Glassplittern des Kügelchens zusammen zu wägen.

Bei allen wasserstoffreicheren organischen Körpern, wahrscheinlich allen bekannten Chlorverbindungen der s. g. Fettkörperklasse, ist diese Methode eine absolut *sichere* und liefert sehr genaue Resultate. Die Chlor- u. s. w. Verbindungen der s. g. aromatischen Körper, z. B. Chlorbenzol und ähnliche dagegen geben nur bei sehr hoher Temperatur alles Chlor als Chlorsilber ab, und auch dann bleiben oft Spuren organischer Substanz unzersetzt. Ich schlug daher schon vor, bei diesen Körpern zweifach-chromsaures Kali und Salpetersäure (am besten von 1,4 spec. Gew.) und den Zusatz von salpetersaurem Silber anzuwenden. Ich habe keine Verbindung gefunden, die unter diesen Umständen nicht mindestens bei 200° völlig oxydirt würde. In Chlorbenzol, Perchlorchinon und ähnlichen läfst sich völlig sicher und sehr genau das Chlor bestimmen. Es ist aber eine Vereinfachung des Versuches dadurch möglich, dafs man das dem Chlorsilber fast stets beigemengte chromsaure Silber nicht durch Waschen mit heifsem Wasser entfernt, sondern den im Becherglase stark mit Wasser verdünnten Röhreninhalt in derselben Weise mit *Alkohol* behandelt, wie ich oben bei Bestimmung des Schwefels angab. Das Chlorsilber wird so völlig rein erhalten.

---

*) Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg II, 126; auch Jahresber. f. 1861, 833.

Bei jodhaltigen Körpern mufs endlich noch eine weitere Vorsicht beachtet werden. Erhitzt man einen solchen mit ziemlich grofsem Ueberschufs an chromsaurem Kali auf gegen 200°, so wird dann nicht hinreichend salpetrige Säure gebildet, dafs diese die Bildung von *Jodsäure* verhindern könnte; letztere tritt nie auf, wenn Salpetersäure allein oder diese und eine geringere Menge chromsauren Kali's angewandt wurden. Hat man daher eine jodhaltige Substanz unter Zusatz von chromsaurem Kali oxydirt, so ist es in allen Fällen erforderlich, wegen der Löslichkeit des jodsauren Silbers, der verdünnten sauren Lösung etwas schweflige Säure *) zuzusetzen; dadurch wird die überschüssige Chromsäure und ebenso die etwa gebildete Jodsäure reducirt, und alles etwa als jodsaures Salz gelöste Jod als Jodsilber abgeschieden; ein Zusatz von Alkohol ist überflüssig. Als Beispiel führe ich die Analyse von Jodphenyl, $JC_6H_5$, an, welches von Herrn Dr. H. Peltzer **) in meinem Laboratorium nach einer neuen Reaction in völlig reinem Zustande erhalten ist. Diese Verbindung bedarf zur Oxydation der Erhitzung auf 200° mit überschüssigem zweifach-chromsaurem

*) Eine Bildung von Schwefelsilber ist in der salpetersauren Lösung nicht zu befürchten.

**) Herr Dr. H. Peltzer hat mich gebeten, hier eine vorläufige Mittheilung über die von ihm aufgefundene neue Reaction zu machen. Er beschäftigt sich mit Untersuchung der Einwirkung von *Chlor-*, *Brom-* oder *Jodsäure* in wässeriger Lösung auf organische Körper. Kohlenwasserstoffe wie Benzol werden von diesen Säuren dabei zum Theil völlig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, während das Chlor, Brom oder Jod an die Stelle von 1 Atom ebenfalls als Wasser fortgenommenen Wasserstoffs eintritt, und so z. B. das oben erwähnte Monojodbenzol, $JC_6H_5$, entsteht. Die Reaction ist wahrscheinlich:

$$(JHO_3)_6 + (C_6H_6)_7 = (CO_2)_6 + (OH_2)_9 + (JC_6H_5)_6.$$

Herr Dr. Peltzer ist aufserdem mit dem Studium der wie es scheint sehr interessanten Umsetzungen der erhaltenen Körper beschäftigt.

Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (bei Gegenwart von salpetersaurem Silber). Die erste Analyse ergab trotzdem zu wenig Jod, bis die Gegenwart von Jodsäure in der abfiltrirten Lösung gefunden und dann weitere Analysen in der beschriebenen Weise angestellt wurden.

0,2675 Substanz gaben 0,2658 Jodsilber und 0,0199 metallisches Silber, entsprechend 62,42 pC. Jod; die Formel $J\mathfrak{C}_6H_5$ verlangt 62,23 pC. Jod.

Nach den im Vorigen beschriebenen Abänderungen und nach der so günstig ausgefallenen Untersuchung von Herrn Dr. Ladenburg über Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, deren Ausdehnung auf stickstoffhaltige Substanzen durch Dr. Ladenburg wohl ohne Zweifel ebenfalls gelingen und auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs gestatten wird, glaube ich zunächst die Aufgabe erfüllt, welche man der Methode der Oxydation in saurer Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre stellen kann. Die Methode empfiehlt sich vor allen bekannten durch gröfsere Sicherheit und meist erhebliche Zeitersparnifs.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung über die Oxydation organischer Körper im geschlossenen Rohre in saurer Lösung die Hoffnung ausgesprochen, auf diesem Wege die Bestimmung von $\mathfrak{C}$, H, $\Theta$ und N in einen gasometrischen Versuch verwandeln zu können. Auch jetzt glaube ich noch, dafs darin ein grofser Fortschritt liegen könnte, vorausgesetzt indessen, dafs die Methode eine *allgemein* verwendbare sein würde. Letzteres und eine durchaus nothwendige Einfachheit der Ausführung scheinen sich aber noch nicht erreichen zu lassen. Von welcher Wichtigkeit die beiden letzten Anforderungen sind, zeigt auffallend, dafs dieselben von der allgemein gebräuchlichen Methode der Elementaranalyse, wie sie durch v. Liebig eingeführt wurde, besonders durch Wägung des Kohlenstoffs, in hohem Grade er-

füllt werden. Durch diese Vorzüge hat letztere Methode vorzüglich ihren bedeutenden Einfluſs auf die Entwickelung der organischen Chemie ausgeübt, und wird durch dieselben mindestens für lange noch unentbehrlich sein.

Heidelberg, 27. Juni 1865.

## Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen;

von *Maxwell Simpson* *).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich angegeben, daſs das Chlorjod sich direct mit Aethylen- und Propylengas vereinigt. Ich habe seitdem festgestellt, daſs es sich auch direct mit denjenigen Radicalen vereinigt, welche sowohl ein- als dreiatomig sind. Die Jodverbindung des Allyls und die Bromverbindung des Aldehydens, welche eine solche Atomicität besitzen, waren die von mir für diese Versuche ausgewählten Körper.

*Einwirkung des Chlorjods auf Allyljodid.* — Um diese beiden Körper sich vereinigen zu lassen, war es nur nöthig, sie zu mischen und zu schütteln. Das Chlorjod wurde in der Form einer wässerigen Lösung angewendet. Während des Schüttelns erwärmte sich das Gemische und nahm, durch das Freiwerden von Jod, eine dunkele Farbe an. Zur Vervollständigung der Einwirkung wurde es während kurzer Zeit über der Lampe mäſsig erhitzt. Auf diese Art wurde eine dunkele ölige Flüssigkeit erhalten, welche von dem

*) Proceedings of the London Royal Society XIII, 540.

**) Diese Annalen CXXVII, 372.

überschüssigen Chlorjod getrennt, mit verdünnter Kalilösung und dann mit reinem Wasser gewaschen und destillirt wurde; fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 190 und 215° C. über. Da zwischen 205 und 210° C. ein sehr beträchtlicher Antheil überdestillirte, wurde derselbe für sich aufgefangen und, nach vorgängiger Entfärbung durch Schütteln mit Quecksilber, analysirt; die hierbei erhaltenen Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel $C_6H_5Cl_2J$ sich berechnenden :

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 36 | 15,06 | 15,49 |
| $H_5$ | 5 | 2,09 | 2,25 |
| $Cl_2$ | 71 | 29,70 | — |
| J | 127 | 53,15 | — |
| | 239 | 100,00. | |

Dafs der Kohlenstoffgehalt zu grofs gefunden wurde, erklärt sich aus der in geringem Grade bei der Destillation der Flüssigkeit eingetretenen Zersetzung, welche durch das Freiwerden von Jod bezeugt wurde.

Ich schlage vor, diesen Körper als *Jodobichlorallyl* zu bezeichnen. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser, süfs und beifsend schmeckend. Die folgende Gleichung erläutert die Reaction, bei welcher dieser Körper entsteht; es ist einer der Fälle, bei welchen Addition und gegenseitige Umsetzung stattfinden :

$$C_6H_5J + 2ClJ = C_6H_5Cl, ClJ + JJ.$$

Ein Aequivalent Chlorjod wandelt durch gegenseitige Umsetzung das Allyljodid zu Allylchlorid um, und mit dem letzteren vereinigt sich das zweite Aequivalent Chlorjod direct.

*Einwirkung des Chlorjods auf Aldehydenbromid.* — Ein Gemisch von 1 Vol. Aldehydenbromid und 2 Vol. Chlorjod wurde in einer zugeschmolzenen Röhre etwa zwei Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die Röhre wurde dann geöffnet,

das überschüssige Chlorjod entfernt, und das entstandene dunkelgefärbte Oel mit verdünnter Kalilösung gewaschen und destillirt. Die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 175 und 200° C. über, wobei zugleich eine geringe Zersetzung unter Freiwerden von Jod statt hatte. Der zwischen 190 und 200° übergehende Antheil wurde für sich aufgesammelt und nach dem Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber analysirt; die bei der Analyse gefundenen Zahlen kommen den nach der Formel $C_4H_3BrClJ$ sich berechnenden hinreichend nahe, um keinen Zweifel darüber zu lassen, dafs diese Formel die richtige ist :

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_4$ | 24,0 | 8,90 | 9,47 |
| $H_3$ | 3,0 | 1,10 | 1,43 |
| Br | 80,0 | | |
| Cl | 35,5 | 90,00 | 91,00 |
| J | 127,0 | | |
| | 269,5. | | |

Dieser Körper wird, wie ich glaube, als *Jodochlorbromaldehyden* zu bezeichnen sein. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser und wie der vorhergehende Körper süfs und beifsend schmeckend. Er entsteht durch directe Addition von 1 At. Chlorjod zu 1 At. Aldehydenbromid.

Ich habe auch Versuche angestellt über die Einwirkung des Chlorjods auf Allylcyanid, in der Erwartung, den Körper $C_6H_5CyClJ$ und aus diesem durch Behandeln mit Kali die Säure $C_8H_8O_8$ zu erhalten. Meine Erwartungen gingen jedoch nicht in Erfüllung. Erhitzt man jene Substanzen zusammen so wie in den vorhergehenden Fällen, so wird der ganze Jodgehalt des Chlorjods in Freiheit gesetzt, und bei dem Eindampfen der Flüssigkeit erhielt ich an der Stelle eines ölartigen Körpers ein Gemisch von Chlorammonium und einer organischen Säure, vermuthlich Crotonsäure.

Die bei diesen und bei meinen früheren Versuchen mit Aethylen- und Propylengas angewendete Chlorjodlösung wurde bereitet durch Einleiten eines Stromes von Chlorgas in 1600 Grains Wasser, worin 700 Grains Jod suspendirt waren. Das Gemische wurde kalt gehalten und während des Einleitens des Gases wiederholt umgeschüttelt; das Einleiten des Gases wurde unterbrochen, als alles Jod, bis auf eine Spur desselben, gelöst war.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch das Acetylenbromid ($C_4H_2Br_2$) und ähnliche nicht gesättigte Körper direct mit Chlorjod vereinigt werden können.

---

## Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans; von *G. Salet* *).

Wurtz hat vor 18 Jahren **) ein bei + 15,5° siedendes, bei — 5 bis — 6° erstarrendes Chlorcyan beschrieben, welchem er zuerst die Formel $Cy_2Cl_2$ beilegte. Diese Formel findet man jetzt in allen Lehrbüchern, obgleich Wurtz später an ihrer Stelle die einfachere Formel CyCl gab ***), auf Grund einer niemals veröffentlichten Bestimmung der Dampfdichte.

Er hat mich veranlafst, diese Dampfdichte noch einmal für eine möglichst reine Substanz zu bestimmen, um die bezüglich der Formel etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen. Das flüssige Chlorcyan wurde durch längeres Zusammenstellen mit überschüssigem Quecksilberoxyd von

*) Compt. rend. LX, 535.

**) Vgl. diese Annalen LXIV, 308. *D. R.*

***) Journ. de Pharmacie XX, 14; 1851 (diese Annalen LXXIX, 280).

jeder Spur Cyanwasserstoffsäure befreit, dann über Quecksilberoxyd destillirt und wiederholt mittelst Chlorcalcium getrocknet; es siedete bei + 15,5°. Die Dampfdichte wurde nach Gay-Lussac's Verfahren bei 55° und von 10 zu 10° bis zu 95° bestimmt. Sie zeigt keine Unregelmäfsigkeiten und wurde = 2,13 gefunden, mit der theoretisch sich berechnenden 2,1295 fast genau übereinstimmend. Serullas' gasförmiges Chlorcyan, welchem man gleichfalls die Formel CyCl beilegt, würde mit diesem Körper ein sonderbares Beispiel von Isomerie abgeben.

## Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten und Solis, nebst dem neuen Brückensäuerling von Tarasp im Kanton Graubünden;

von Dr. *A. v. Planta* *).

Nachdem die günstigen analytischen Resultate der Heilquellen von St. Moritz und Tarasp-Schuls daselbst grofsartige Badeétablissements in's Leben gerufen haben, die an Eleganz nach allen Seiten hin die Concurrenz aushalten, so mag es nicht ohne Interesse sein, eine neue Gruppe von Quellen kennen zu lernen, die, in ihrer Zusammensetzung wesentlich von jenen abweichend, einer ebenfalls schönen Zukunft entgegensehen und gleichzeitig ein Bild liefern des aufserordentlichen Reichthums, den ein kleines Land an solchen Mineralschätzen besitzt. Alle drei erstgenannten Quellen liegen auf der vielfach von Touristen betretenen

*) Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten, Solis im Kanton Graubünden von Dr. A. v. Planta-Reichenau; Chur, Druck der Officin von G. A. Pradella 1865. Ferner: Die Heilquellen und die Mineralbäder von Tarasp-Schuls von Dr. Killias; Chur, bei Pradella 1865.

Wallfahrtslinie nach den Gletschern des Engadins, um Tiefenkasten herum, wenige Stunden von Chur entfernt. Sie sind sämmtlich gut gefafst.

I. *Die Schwefelquelle von Alveneu.*

Die Schwefelquelle von Alveneu zeigte bei einer wechselnden Lufttemperatur von + 2,5° R. bis + 0,5° R. eine constante Temperatur von 6,5° R. (= 8,1° C.). Das spec. Gew. fand ich ganz gleich wie seinerzeit Prof. Löwig zu 1001,30. Die Wassermenge ist aufserordentlich grofs und beträgt 515 Liter per Minute = 343 eidgenössische Maafs. Um mit Gabriel Ruesch zu sprechen : bald genügend, ein Mühlrad zu treiben.

Bei der qualitativen Prüfung fand sich kein kohlensaures Natron, eben so wenig schweflige und unterschweflige Säure, sowie kein Jod, Brom, Mangan, Baryt, Strontian. — Bei der quantitativen Analyse wurde die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes sowohl mittelst Jodlösung als auch arseniger Säure ausgeführt und waren die Resultate vollkommen übereinstimmend. Die Schwefelsäure bestimmte ich sowohl aus dem Filtrat des Schwefelarsens, wie auch direct im Wasser nach dem Ansäuern und Erwärmen desselben (das Mineralwasser enthält kein Schwefelalkali).

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

| Fixe Bestandtheile : | | | In 1000 Theilen | Im Pfund zu 7680 Gran |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsaures Natron | | | 0,0199 | 0,1528 |
| Chlornatrium | | | 0,0014 | 0,0107 |
| Schwefelsaures Kali | | | 0,0101 | 0,0775 |
| Schwefelsaure Magnesia | | | 0,1392 | 1,0690 |
| Schwefelsaurer Kalk | | | 0,9545 | 7,3305 |
| Kohlensaure Magnesia | | | 0,1335 | 1,0252 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | | | 0,0008 | 0,0061 |
| Phosphorsaure Thonerde | | | 0,0047 | 0,0360 |
| Kieselsäure | | | 0,0038 | 0,0291 |
| Summe der festen Bestandtheile | | | 1,2679 | 9,7369 |
| direct gefunden | | | 1,2565 | 9,6499 |
| Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden | 0,0702 | 0,5391 | | |
| Kohlensäure wirklich frei | 0,0227 | 0,1743 | | |
| Summe : s. g. freie Kohlensäure | | | 0,0929 | 0,7134 |
| Schwefelwasserstoff | | | 0,001388 | 0,010275 |

| Gasförmige Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund = 7680 Gran |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure . . . | 0,0929 | 0,7134 |
| Wirklich freie Kohlensäure . . . . . | 0,0227 | 0,1748 |
| Schwefelwasserstoff . . . . . | 0,001338 | 0,010275 |

Auf Volumina berechnet beträgt in 1000 Grm. Wasser bei 0,76 M. Druck und Quelltemperatur 8,1° C. :

| | |
|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure . . . . | 48,2738 CC. |
| Wirklich freie Kohlensäure . . . . . | 11,7946 CC. |
| Schwefelwasserstoff. . . . . | 0,904194 CC. |

Im Pfund = 32 Cubikzoll bei Quelltemperatur und Normaldruck :

| | |
|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure . . . . | 1,5447 Cubikzoll |
| Wirklich freie Kohlensäure . . . . . | 0,3774 Cubikzoll |
| Schwefelwasserstoff. . . . . | 0,028934 Cubikzoll. |

## II. *Tiefenkastener St. Petersquelle.*

Diese Quelle war schon 1747 bekannt und vielfach benutzt, blieb jedoch einen Zeitraum von über 100 Jahre verschüttet. Sie ist gegenwärtig sehr gut gefafst und entspringt der Formation des sogenannten Bündtnerschiefers am Eingange in die Albulaschlucht bei Tiefenkasten. Temperatur = 8° R. (10° C.) bei einer Luftwärme von 5° R. und 4,5° R. des Flusses. Die Wassermenge beträgt 60000 CC. per Minute = 40 eidgenössische Maafse. Spec. Gew. = 1004,53 bei 11° C. Aufser den in der quantitativen Analyse ersichtlichen Bestandtheilen fand ich noch Spuren von Baryt, Strontian, Lithium, Thonerde, Mangan und Jod. Das eingekochte Wasser reagirt nicht alkalisch.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

| Fixe Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund = 7680 Gran |
|---|---|---|
| Chlornatrium . . . . . | 0,5876 | 4,5127 |
| Schwefelsaures Natron . . . . . | 2,2880 | 17,5718 |
| Schwefelsaures Kali . . . . . | 0,1149 | 0,8924 |
| Schwefelsaure Magnesia . . . . . | 0,2145 | 1,6473 |
| Schwefelsaurer Kalk . . . . . | 0,1742 | 1,3378 |
| Kohlensaurer Kalk . . . . . | 1,0560 | 8,1100 |
| Kohlensaures Eisenoxydul . . . . . | 0,0212 | 0,1628 |
| Kieselsäure . . . . . | 0,0378 | 0,2908 |
| | 4,4942 | 34,5251 |
| Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden : 0,4726 | 3,6295 | |
| Kohlensäure wirklich frei : 1,2644 | 9,7105 | |
| Summe : s. g. freie Kohlensäure . . . | 1,7370 | 13,3400 |

| Gasförmige Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund zu 7680 Gran |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure . . . . | 1,7370 | 13,3400 |
| Wirklich freie Kohlensäure . . . . . | 1,2644 | 9,7105 |

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 8° R. (= 10° C.) und Normalbarometerstand :

| | In 1000 Grm. | Im Pfund = 32 Cubikzoll |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure . | 908,77 CC. | 29,08 Cubikzoll |
| Wirklich freie Kohlensäure . . . | 661,51 CC. | 21,16 Cubikzoll |

Stellt man die analytischen Zahlen dieser Quelle mit denjenigen der Rippoldsauer Josephsquelle zusammen, so ergiebt sich, dafs unsere Quelle bei doppelt so grofsem Gehalt an Glaubersalz und fünfmal gröfserem an Kochsalz alle übrigen wesentlichen Bestandtheile in nahezu gleicher quantitativer Menge enthält.

III. *Die jodhaltige Donatusquelle von Solis im Albulathal.*

Diese Quelle entspringt am linken Ufer der Albula eine Viertelstunde vom Dorfe Alvaschein entfernt, ebenfalls aus der Formation des Bündtnerschiefers, dessen vorweltliche Ablagerungen das Material zum Jodgehalte liefern. Die Quelle ist sehr gut gefafst. — Aufser den unten aufgeführten Bestandtheilen der quantitativen Analyse fand ich in dem Wasser noch Spuren von Borsäure, Lithion, Mangan und Brom. Die Reaction auf Jod war stark. Das eingekochte Wasser reagirt stark alkalisch. — Beim Glühen des Rückstandes zeigen sich Spuren organischer Substanz. Temperatur des Wassers = 6,5° R. (= 8,1° C.) bei 4° R. Luftwärme. Die Wassermenge beträgt 3716 CC. per Minute = $2^2/_5$ Schweizer Maafs. Spec. Gew. 1004,5 bei 14° C. Die Jodbestimmungen wurden fünfmal, sowohl im Jahre 1863 wie auch 1864 mit allen möglichen Cautelen ausgeführt, und ist die unten stehende Zahl das Mittel der fünf Bestimmungen.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

| Fixe Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund zu 7680 Gran |
|---|---|---|
| Chlornatrium | 1,2054 | 9,2574 |
| Schwefelsaures Kali | 0,0702 | 0,5391 |
| Schwefelsaures Natron | 2,0400 | 15,6672 |
| Kohlensaures Natron | 0,2115 | 1,6243 |
| Kohlensaure Magnesia | 0,2509 | 1,9269 |
| Kohlensaurer Kalk | 0,7835 | 6,0172 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 0,0137 | 0,1052 |
| Kieselerde | 0,0149 | 0,1144 |
| Jodnatrium | 0,0013 | 0,0099 |
| Phosphorsaure Thonerde | 0,0068 | 0,0522 |
| Borsäure, Mangan, Brom, Lithion : Spuren | | |
| Summe fixer Bestandtheile | 4,5982 | 35,3138 |
| direct gefunden | 4,5900 | |
| Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden 0,5690 | 4,3699 | |
| Kohlensäure wirklich frei 0,7271 | 5,5841 | |
| Summe : s. g. freie Kohlensäure | 1,2961 | 9,9540 |
| | 5,8943 | 45,2678 |

| Gasförmige Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund zu 7680 Gran |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure | 1,2961 | 9,9540 |
| Wirklich freie Kohlensäure | 0,7271 | 5,5841 |

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 6,5° R. (= 8,1° C.) und Normaldruck (0,76 M.) :

| | In 1000 Grm. | Im Pfund = 32 Cubikzoll |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure | 673,41 CC. | 21,54 Cubikzoll |
| Wirklich freie Kohlensäure | 376,86 CC. | 12,05 Cubikzoll |

Die voranstehende Quelle reiht sich am Passendsten der Franzensbader Quelle in Böhmen an, mit der sie grofse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat; jedoch ist sie reicher an Eisen, enthält schwefelsaures Kali und namentlich auch Jod, welches letztere Franzensbad ganz abgeht.

### IV. *Der neue Brückensäuerling in Tarasp.*

Diese sehr starke und kräftige Quelle, vor wenigen Jahren noch vollkommen unbekannt, wurde beim Bau des rechten Brückenkopfes, anläfslich der grofsartigen Bau-

werke in Nairs, zufällig beim Sprengen entdeckt. Gegenwärtig vorzüglich gefafst, steht sie als Trinkquelle stark im Gebrauche und liefert zugleich das ausgiebigste Wasserquantum für die Bäder. Sie liefert nämlich 29064 CC. Wasser per Minute (nahezu 20 Schweizermaafs). Temperatur 5° R. (= 6,5° C.) bei 3° und 3,5° R. Luftwärme. Spec. Gew. 1001,10.

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

| Fixe Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund = 7680 Grm. |
|---|---|---|
| Kohlensaurer Kalk | 0,5478 | 4,2071 |
| Kohlensaure Magnesia | 0,1054 | 0,8094 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 0,0164 | 0,1259 |
| Chlornatrium | 0,0022 | 0,0168 |
| Chlormagnesium | 0,0191 | 0,1466 |
| Schwefelsaures Natron | 0,1670 | 1,2825 |
| Schwefelsaures Kali | 0,0650 | 0,4992 |
| Kieselsäure | 0,0096 | 0,0737 |
| Summe fixer Bestandtheile | 0,9325 | 7,1612 |
| Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden 0,3024 | 2,3224 | |
| Kohlensäure wirklich frei 2,2900 | 17,5872 | |
| Summe : s. g. freie Kohlensäure | 2,5924 | 19,9096 |

| Gasförmige Bestandtheile : | In 1000 Theilen | Im Pfund zu 7680 Gran |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure | 2,5924 | 19,9096 |
| Wirklich freie Kohlensäure | 2,2900 | 17,5872 |

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 6,5° C. und Normaldruck (0,76 M.) :

| | In 1000 Grm. | Im Pfund = 32 Cubikzoll |
|---|---|---|
| Freie und halbfreie Kohlensäure | 1339,52 CC. | 42,86 Cubikzoll |
| Wirklich freie Kohlensäure | 1183,26 CC. | 37,86 Cubikzoll |

Mit Quellen ähnlicher Zusammensetzung verglichen, stellt sich dieser Brückensäuerling zunächst an St. Moritz alte Quelle und den Paulinenbrunnen von Schwalbach, in zweiter Linie reiht er sich an Rippoldsau und Pyrmont an. Durch das günstige Verhältnifs seines Eisengehaltes zu den auflösenden Salzen dürfte er in seiner therapeutischen Wirkung am Richtigsten den Platz in der Mitte zwischen den genannten finden.

# Untersuchungen über die organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Als ich vor Kurzem die hauptsächlichsten Resultate von Untersuchungen über die Einwirkung der Jodverbindungen der verschiedenen Alkoholradicale auf die entsprechenden Schwefelverbindungen mittheilte **), bemerkte ich an dem Schlusse dieser Notiz, dafs das Bromäthylen, $C_4H_4Br_2$, das Bromoform und einige andere analoge Substanzen bei der Temperatur des Wasserbades allmälig auf das Schwefelmethyl einwirken und krystallinische Verbindungen entstehen lassen. In der vorliegenden Notiz will ich die Natur dieser Verbindungen kennen lehren und einige neue Thatsachen anführen, welche auf die Schwefelverbindungen der Alkoholradicale Bezug haben.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Vol. Bromäthylen und 2 Vol. Schwefelmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so scheiden sich bald kleine weifse Krystalle an der Wandung der Röhren ab, und wenn jene beiden Flüssigkeiten im richtigen atomistischen Verhältnifs gemischt waren, wird zuletzt Alles zu einer krystallinischen Masse. Man behandelt dann den Inhalt der Röhren mit kaltem Wasser, in welchem das Product der Einwirkung sich sehr leicht löst, während ein Ueberschufs einer der angewandten Flüssigkeiten sich

*) Aus Compt. rend. LX, 1147. An das oben Mitgetheilte schliefst hier Cahours noch einige Betrachtungen über die ungleiche Veränderung des Siedepunkts an, welche das Eintreten derselben Radicale in analoge, einerseits von dem Wasser und andererseits von dem Schwefelwasserstoff sich ableitende Verbindungen bedingt. *D. R.*

**) Vgl. diese Annalen CXXXV, 352.

als ölige Schichte ausscheidet. Die wässerige Lösung giebt bei dem Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe farblose, sehr deutlich ausgebildete Krystalle, und diese gaben, nach sorgfältigem Trocknen, bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{12}H_{16}Br_2S_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\\Br_2\end{matrix}\right\}S_4$ entsprachen. Die Bildung dieser Verbindung, welche der der Jodverbindung des Triäthylsulfins analog ist, erklärt sich dadurch, dafs die beiden zur Einwirkung gebrachten Substanzen einfach zusammentreten, gemäfs der Gleichung:

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2 + C_4H_4Br_2 = C_{12}H_{16}Br_2S_4.$$

Dieses Product ist zerfliefslich. Heifses Wasser löst es nach allen Verhältnissen, in starkem Weingeist ist es weniger löslich, in Aether unlöslich.

Wird die wässerige Lösung dieses Productes mit einem Silbersalze behandelt, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag von Bromsilber aus, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt stark concentrirt kleine zerfliefsliche Krystalle.

Wird frisch gefälltes Silberoxyd mit der wässerigen Lösung jenes bromhaltigen Productes geschüttelt, so entstehen Bromsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit; letztere durchlöchert im concentrirten Zustande die Filter und wirkt auf die Haut wie eine Kalilösung ein. Ihre Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\\O_2\end{matrix}\right\}S_4$ ausdrücken. Mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt giebt sie eine krystallisirbare und zerfliefsliche Verbindung, die mit einer Lösung von Platinchlorid gemischt schöne orangefarbene Krystalle eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}S_4$, $Cl_2$, $Pt_2Cl_4$ liefert.

Das unter den besprochenen Umständen entstehende Product ist also zweiatomig und kann betrachtet werden als sich ableitend von der hypothetischen Verbindung $S_4H_8$, die dem Typus der zweifach-condensirten schwefligen Säure entspräche und in welcher 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Methyl, 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 Mol. der zweiatomigen Gruppe $C_4H_4$ und die beiden letzten Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor, Brom, Sauerstoff u. a. ersetzt wären.

Um die Untersuchung dieser merkwürdigen Verbindungen zu vervollständigen, war es noch von Interesse, die gegenseitige Einwirkung des Jodwasserstoffs und der Mercaptane zu untersuchen.

Das Aethylmercaptan absorbirt das Jodwasserstoffgas rasch, wenn man für Abkühlung der jene Flüssigkeit enthaltenden Röhre Sorge trägt. Nimmt man die Röhre aus der Kältemischung heraus, so entwickelt sich das Jodwasserstoffgas wieder allmälig. Schmilzt man sie vor der Lampe zu und erhält sie 24 Stunden lang bei 100°, so scheiden sich nach und nach Krystalle an der Wandung der Röhre ab, und bei dem Abbrechen der Spitze derselben entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge, während zugleich die Bildung einer erheblichen Menge der Jodverbindung des Triäthylsulfins beobachtet wird. Diese Reaction erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + JH = \left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}S_2 + 4HS.$$

Das Methylmercaptan verhält sich in ganz analoger Weise.

Das Schwefelallyl, wenn in geschlossenem Gefäfse im Wasserbad mit Jodmethyl erhitzt, giebt Resultate, die den von dem Schwefeläthyl und dem Schwefelmethyl gelieferten ganz analog sind.

Das Gesammtresultat dieser Untersuchungen ist, dafs der Schwefel ein sehr grofses Bestreben zeigt, mit den Radicalen

der verschiedenen Alkoholreihen Verbindungen von der Form $S_2 \left\{ \begin{matrix} X_3 \\ R \end{matrix} \right.$ zu bilden, die der schwefligen Säure oder einer hypothetischen Verbindung $S_2H_4$ entsprechen, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale, das vierte Wasserstoffäquivalent aber durch 1 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. s. w. ersetzt wäre.

## Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

### 27) Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid;

von *Robert Otto.*

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfobenzid in diesem den Sauerstoff durch äquivalente Mengen von Chlor zu ersetzen und so zu chlorhaltigen Körpern zu gelangen, welche als Ausgangspunkt zu der Darstellung einer Reihe anderer Zersetzungsproducte dienen könnten, habe ich das Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen Sulfobenzid untersucht.

Bringt man gleiche Molecule von Phosphorsuperchlorid und Sulfobenzid in einer mit aufrecht stehendem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte zusammen, so findet in der Kälte keine Reaction statt; erhitzt man jedoch das Gemisch im Oelbade bis auf 160 bis 170°, so verflüssigt es sich bald; setzt man das Erhitzen mehrere Stunden fort, so erstarrt die Masse auch nach dem Erkalten nicht wieder und

man ist nun im Stande, durch Destillation drei verschiedene Producte von constantem Siedepunkte aus ihr abzuscheiden.

I. Aus dem unter 100° siedenden Rohproducte gewinnt man durch sehr häufig wiederholte Fractionirung bei 78 bis 80° siedendes *Phosphorchlorür*. — Bei dem so erhaltenen Chlorür befindet sich noch ein schwefel- und sauerstoffhaltiger Körper, welcher durch Destillation nicht entfernt werden kann. Zersetzt man das Chlorür durch Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit sehr bald, indem ein gelber Niederschlag von Schwefel entsteht; zu gleicher Zeit riecht die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Da diese beiden Verbindungen sich bekanntlich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen, so ist es wahrscheinlich, dafs die Bildung desselben im vorliegenden Falle auf das Zusammentreffen der beiden Gase zurückgeführt werden kann. In der wässerigen Flüssigkeit ist aufserdem die Salzsäure und phosphorige Säure nachzuweisen. Mit concentrirter Salpetersäure zersetzt sich das Chlorür momentan unter starker Wärmeentwickelung; die Flüssigkeit bleibt klar und enthält den Schwefel in Form von Schwefelsäure.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

1) 1,0120 Grm. gaben nach der Carius'schen Methode in einem zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure erhitzt 2,9650 AgCl, entsprechend 72,4 pC. Cl.

2) 0,2210 Grm. gaben eben so behandelt 0,1510 $P_2Mg_4O_7$, entsprechend 19,5 pC. P.

   0,3365 Grm. gaben 0,2265 $P_2Mg_4O_7$, entsprechend 19,2 pC. P.

3) 0,2200 Grm. gaben 0,060 $SBa_2O_4$, entsprechend 3,7 pC. S.

Die Formel für Phosphorchlorür erfordert 23,1 pC. P und 76,9 pC. Cl. Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen geht hervor, dafs das Chlorür noch eine schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindung enthielt; addiren wir die für Chlor, Schwefel und Phosphor erhaltenen Zahlen (für letzteren die Mittelzahl aus beiden Analysen), so erhalten

wir 95,5 pC., die fehlenden 4,5 pC. sind als Sauerstoff in Rechnung zu bringen.

II. In dem zwischen 100 und 150° übergehenden Rohproducte ist *Monochlorbenzol* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ enthalten. Die Reindarstellung der Verbindung geschieht in folgender Weise. Das zwischen 100 und 150° Uebergehende wird zur Entfernung von Phosphorchlorür (Phosphoroxychlorid) und Salzsäure wiederholt mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und schliefslich mit eingesenktem Thermometer auf den constanten Siedepunkt gebracht. Nach zwei- bis dreimaliger Rectification siedet die gröfste Menge des Productes constant zwischen 133 und 134°. Das so erhaltene Chlorbenzol gleicht in allen Eigenschaften dem durch Einwirkung von Chlor direct aus Benzol entstehenden; es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruche. Durch weingeistiges Kali wird es selbst bei andauerndem Kochen nicht zersetzt.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich bei gelindem Erwärmen unter Entwickelung rother Dämpfe auf; durch Wasserzusatz fällt *Monochlornitrobenzol* als anfangs ölförmige, aber schnell krystallinisch erstarrende Masse. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem absolutem Alkohol in ausgezeichnet schönen, mehrere Zoll langen dünnen, spröden, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Die Analyse des bei 133 bis 134° *) siedenden Chlorbenzols führte zu folgenden Zahlen :

*) A. H. Church (diese Annalen CXXVIII, 216) giebt den Siedepunkt des reinen Chlorbenzols bei 137°, Fittig (diese Annalen CXXXIII, 49) bei 135 bis 137° an. Ich habe dasselbe sehr häufig fractionirt; es destillirte constant zwischen 133 und 134° über.

I. 0,2200 Grm. gaben 0,5145 $CO_2$ und 0,0925 $H_2O$.

II. 0,1910 Grm. gaben 0,243 AgCl.

III. 0,2035 Grm. gaben 0,4735 $CO_2$ und 0,0865 $H_2O$.

IV. 0,2035 Grm. gaben 0,257 AgCl,

woraus sich die Formel $C_6H_5Cl$ berechnet :

| | Berechnung | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_6$ | 72 | 64,0 | 63,8 | — | 63,5 | — |
| $H_5$ | 5 | 4,4 | 4,7 | — | 4,7 | — |
| Cl | 35,5 | 31,6 | — | 31,5 | — | 31,2 |
| | 112,5 | 100,0. | | | | |

Die mit III und IV bezeichneten Analysen sind mit Substanz von einer zweiten Bereitung angestellt.

0,333 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Chlornitrobenzols gaben mit Kalk geglüht 0,2900 AgCl, entsprechend 21,5 pC. Cl.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}(NO_2)\\Cl\end{cases}$ verlangt 21,3 pC. Cl.

III. Nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorürs und Chlorbenzols steigt das Thermometer rasch auf 240° und man erhält aus dem zwischen 240 und 250° siedenden Destillate durch Fractionirung bei 246 bis 247° siedendes *Sulfobenzolchlorür* $\begin{cases}C_6H_5\\S''O_2\\Cl\end{cases}$ als ein farbloses, schwach nach bitteren Mandeln riechendes, zum Husten reizendes Liquidum, welches sich in feuchter Luft unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2885 Grm. gaben 0,4390 $CO_2$ und 0,0835 $H_2O$.

II. 0,330 Grm. gaben 0,2710 AgCl.

III. 0,200 Grm. gaben 0,2543 $SBa_2O_4$.

IV. 0,240 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3180 $SBa_2O_4$.

V. 0,230 Grm. gaben 0,191 AgCl,

woraus sich die Formel $C_6H_5(S''O_2)Cl$ berechnet :

| | Berechnung | | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| $C_6$ | 72 | 40,8 | 41,5 | — | — | — | — |
| $H_5$ | 5 | 2,9 | 3,2 | — | — | — | — |
| S | 32 | 18,1 | — | — | 17,5 | 18,2 | — |
| $O_2$ | 32 | 18,1 | — | — | — | — | — |
| Cl | 35,5 | 20,1 | — | 20,3 | — | — | 20,5 |
| | 176,5 | 100,0. | | | | | |

Um ferner die Identität dieses Sulfobenzolchlorürs mit dem durch Destillation von sulfobenzolsauren Kalium und Phosphorsuperchlorid entstehenden Producte zu constatiren, habe ich dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Sulfobenzolsäure übergeführt und das Kaliumsalz analysirt.

Weingeistiges Kali wirkt auf das Chlorür sehr rasch ein, nach kurzem Erwärmen ist die Zersetzung beendigt; filtrirt man siedend heifs von dem Chlorkalium ab, so scheidet sich in dem Filtrate das sulfobenzolsaure Kalium in kleinen, weifsen, stark seideglänzenden rhombischen Tafeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden können. Das Salz ist in kaltem Weingeist schwer löslich, leicht löslich in Wasser; aus der concentrirten wässerigen Lösung schiefst es in grofsen dendritisch zusammengewachsenen Nadeln an. Das aus Alkohol erhaltene lufttrockene Salz verlor bei zwei Versuchen bei 140° getrocknet 6,2 pC. und 6,0 pC. Wasser und war dann wasserfrei.

Zur Analyse diente wasserfreies Salz :

I. 0,3865 Grm. gaben 0,5180 $CO_2$ und 0,0910 $H_2O$.

II. 0,3285 Grm. gaben 0,1440 $SK_2O_4$.

III. 0,2575 Grm. gaben 0,1135 $SK_2O_4$.

Diese Resultate stimmen zu der Formel $C_6H_5KSO_3$ :

| | Berechnung | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_6$ | 72 | 36,7 | 36,6 | — | — |
| $H_5$ | 5 | 2,6 | 2,6 | — | — |
| K | 39 | 19,9 | — | 19,6 | 19,8 |
| S | 32 | 16,3 | — | — | — |
| $O_3$ | 48 | 24,5 | — | — | — |
| | 196 | 100,0. | | | |

Nach der Entfernung des Sulfobenzolchlorürs bleibt schliefslich in der Retorte ein nicht sehr bedeutender dunkelbrauner pechähnlicher Rückstand, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Die Eigenschaften desselben machten eine weitere Untersuchung unmöglich. Vielleicht hängt mit der Entstehung dieses Productes auch die Bildung des bei dem Phosphorchlorür befindlichen schwefelhaltigen Productes zusammen.

Die Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorsuperchlorid erfolgt demnach nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + PCl_3.$$

Sulfobenzid — Chlorbenzol — Sulfobenzolchlorür.

Läfst man auf ein Molecul Sulfobenzid zwei Molecule Phosphorsuperchlorid einwirken, so bleiben die Producte dieselben; das zweite Molecul Phosphorsuperchlorid bleibt aufserhalb der Reaction.

Das zu den Versuchen dienende Sulfobenzid war durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf reines, zwischen 80 und 82° siedendes Benzol in bekannter Weise dargestellt worden. Den Schmelzpunkt des Sulfobenzids, welchen Gerike *) ursprünglich bei 115° liegend angegeben hat, habe

*) Diese Annalen XCVIII, 389.

ich übereinstimmend mit der neueren Angabe von Freund *) bei 128 bis 129° gefunden. Das Freund'sche Product war durch Destillation von phenylschwefliger Säure erhalten worden.

Aus Alkohol erhält man das Sulfobenzid in kleinen seideglänzenden rhombischen Tafeln; als bei einem Versuche noch nicht alles Sulfobenzid durch das Phosphorsuperchlorid zersetzt war, schied sich das Sulfobenzid in wohlausgebildeten Rhomboëdern von beträchtlichen Dimensionen aus dem Gemische von Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür aus.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs ich mich vergeblich bemüht habe, Bromsubstitute des Sulfobenzids darzustellen. Ich habe Brom auf ätherische und alkoholische Lösungen von Sulfobenzid in der Kälte und in der Wärme einwirken lassen, immer krystallisirte unverändertes Sulfobenzid heraus. Auch durch Erhitzen desselben mit Wasser und Brom im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich negative Resultate.

Greifswald, am 28. Juni 1865.

---

# Einige Versuche zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt;

von Professor *Ilienkoff*.

Die Versuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, waren auf folgende Weise ausgeführt.

*) Diese Annalen CXX, 76.

Am 15. Mai füllte ich einige gleich grofse Blumentöpfe mit Gartenerde; in jeden Topf legte ich sieben gekeimte Samen von Polygonum fagopyrum. Das Gewicht und die Zusammensetzung der Samen wurden durch Versuche ermittelt. Die so bestellten Töpfe wurden alle am Fenster eines unbewohnten Zimmers, welches die Mittagssonne hatte, ausgesetzt und mit verschiedenen Quantitäten Wasser begossen; es bekamen nämlich :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Der | Topf | Nr. | 1 | einen | $^1/_2$ | Liter. |
| „ | „ | „ | 2 | „ | $^1/_4$ | „ |
| „ | „ | „ | 3 | „ | $^1/_8$ | „ |
| „ | „ | „ | 4 | „ | $^1/_{16}$ | „ |
| „ | „ | „ | 5 | „ | $^1/_{32}$ | „ |

Das Begiefsen geschah nicht täglich, sondern man hörte mit demselben auf, und zwar für alle Töpfe, so lange im Topf Nr. 1 das Wasser durch die Erde nicht aufgenommen werden konnte. Auf diese Weise hat während der ganzen Vegetationszeit von 67 Tagen an 17 Tagen kein Begiefsen stattgefunden.

Diesem Verfahren zufolge wurden die Verhältnisse, unter welchen die Pflanzen vegetiren sollten, alle, nur die Quantität des dem Boden zugeführten Wassers ausgenommen, vollkommen gleich gemacht, und man war berechtigt, sollte in der Entwickelung der Pflanzen eine Verschiedenheit sich zeigen, dieselbe als Folge der verschiedenen dem Boden zugeführten Wassermengen anzunehmen.

Die Pflanzen in Nr. 2 und 3 zeigten sich am folgenden Tage (16. Mai) aus dem Boden; in Nr. 1, 4 und 5 einen Tag später. Am 31. Mai war in Nr. 2 und 3 schon die Bildung der Blumen bemerkbar; dasselbe zeigte sich in Nr. 1 am 2. Juni, in Nr. 4 am 4. Juni und in Nr. 5 am 6. Juni. Die Gröfse und Ueppigkeit der Pflanzen war auffallend verschieden : im Topf Nr. 1, der am meisten Wasser bekam, waren die Pflanzen hoch, aber die Stengel etwas schwach; in den

Töpfen Nr. 2 bis Nr. 5 verhielt sich am 1. Juli die Gröfse der Pflanzen ungefähr wie die Zahlen 8 : 4 : 2 : 1. Nach dem Aussehen der Pflanzen zu urtheilen hatte Nr. 1 offenbar zu viel Wasser; die Pflanzen in Nr. 2 hatten das gesundeste Aussehen und so weiter bis Nr. 5, in welchem die Pflänzchen sehr klein und kümmerlich waren. Am 22. Juli hatten alle Pflanzen schon reife Früchte und wurden zu weiteren Versuchen verwendet.

Die Pflänzchen wurden vorsichtig aus der Erde herausgenommen, die Wurzeln von der Erde sorgfältig gereinigt und das Gewicht der Gesammtmasse desselben Topfes im frischen Zustande bestimmt. Nun wurden die Körner von den Pflanzen abgelöst, gezählt und gewogen. Es wurde dann die Quantität der trockenen Substanz in Stroh und in Körnern bestimmt.

Wie oben erwähnt, wurden in jeden Topf sieben gekeimte Samen gesäet; in jedem Topfe waren auch sieben Pflanzen enthalten. 100 zur Saat verwendete Körner wogen in lufttrockenem Zustande 2,2 Grm., folglich sieben Körner 0,154 Grm. Durch Trocknen bei 110° verloren die Samen 11,25 pC. am Gewicht.

Die folgende Tabelle zeigt, wie grofs die Zunahme an Masse bei den daraus entstandenen Pflanzen war :

| Töpfe. | Gewicht der Saat in Grammen. | Gewicht der Ernte im frischen Zustande. | wurde erhalten an | | Trockene Substanz in | | Anzahl der geernteten Körner. | Gewicht des einzelnen Korns. | Auf 100 Th. trockener Körner erhalten an trocken. Stroh. | Die Gesammtquantität des verbrauchten Wassers in Litern. | Gewicht der Saat = 1, wurde geerntet an trocken. Korn. | Gewicht der Saat = 1, wurde erhalten an Stroh und Korn. | Gewicht der Saat = 1, wurde erhalten an trock. Korn und Stroh. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Stroh im frisch. Zust. | Korn | Stroh | Korn | | | | | | | |
| Nr. | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,154 | 27,99 | 26,11 | 1,89 | 4,52 | 1,68 | 111 | 0,017 | 269 | 25,0 | 12 | 181 | 45 |
| 2 | 0,154 | 65,05 | 58,85 | 6,15 | 8,47 | 5,47 | 283 | 0,022 | 155 | 12,5 | 39 | 422 | 100 |
| 3 | 0,154 | 24,95 | 23,05 | 1,95 | 4,55 | 1,73 | 93 | 0,021 | 263 | 6,25 | 12 | 162 | 46 |
| 4 | 0,154 | 9,98 | 9,42 | 0,58 | 1,41 | 0,52 | 37 | 0,015 | 271 | 3,12 | 3,7 | 65 | 14 |
| 5 | 0,154 | 2,30 | 2,20 | 0,10 | 0,3 | 0,09 | 12 | 0,008 | 333 | 1,56 | 0,64 | 15 | 3 |

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen sehr deutlich, dafs in Nr. 2 die Pflanzen unter den günstigsten Verhältnissen vegetirten; der Ertrag sowohl an Stroh als an Korn war bei ihnen der gröfste, auch das Verhältnifs zwischen Stroh und Korn war das vortheilhafteste. — Der Ertrag verminderte sich mit der verminderten Quantität des dem Boden zugeführten Wassers, auch gaben die Ernten ein leichteres Korn und verhältnifsmäfsig mehr Stroh, als Korn. Die Zahlen für Nr. 1 zeigen ebenfalls, dafs das Zuviel Wasser auch einen hemmenden Einflufs auf die Pflanzen ausgeübt hatte. — Bemerkenswerth ist, dafs das Verhältnifs zwischen der trockenen Substanz und dem Wassergehalt der Pflanzen nicht beträchtlich variirte, und dafs sogar die Pflanzen, welche in trockenerem Boden vegetirten, einen etwas gröfseren Gehalt an Wasser zeigten. 100 Theile frischer Stengel enthielten nämlich an trockener Substanz :

| | | | |
|---|---|---|---|
| von | Nr. | 1 | 17,3 pC. |
| „ | „ | 2 | 14,4 „ |
| „ | „ | 3 | 19,8 „ |
| „ | „ | 4 | 15,1 „ |
| „ | „ | 5 | 13,6 „ |

Um zu sehen, ob auch in der Zusammensetzung der erhaltenen Ernten bedeutende Differenzen hervorgebracht wurden, bestimmte ich den Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, sowohl im Stroh, als in den erhaltenen Körnern. — Der Mangel an hinreichender Quantität Substanz erlaubte mir nic t, das relative Verhältnifs der wichtigsten näheren Bestandtheile zu bestimmen, und ich mufste mich begnügen, nur die Elementaranalyse der erhaltenen Ernten zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Asche wurden die Stengel und Blätter bei 100° getrocknet und gewogen; die Einäscherung geschah bei sehr niedriger Temperatur, zuletzt im Sauerstoff-

strom. — Auf diese Weise ist gefunden worden, dafs 100 Theile trockenes Buchwaizenstroh folgende Quantitäten Asche gaben :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nr. | 1 | 15,57 | — |
| „ | 2 | 15,60 | 15,62 |
| „ | 3 | 14,40 | 14,45 |
| „ | 4 | 19,16 | — |
| „ | 5 | 23,55 | — |

Diese Zahlen zeigen, dafs die Pflanzen von trockenerem Boden mehr mineralische Bestandtheile enthielten. — Für alle Pflanzen war der gefundene Aschengehalt auffallend hoch. Das Buchwaizenstroh vom Felde genommen enthielt nur 9,25 pC. Asche; der Unterschied ist wohl der Beschaffenheit des zu den Versuchen verwendeten Gartenbodens zuzuschreiben. — Die Pflanzen von Nr. 2 und 3 hatten ein eben so gesundes Aussehen wie die Pflanzen auf dem Felde; der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen war bei ihnen fast $1^1/_2$ mal gröfser. — Ein eben so grofses Schwanken in der Quantität der mineralischen Bestandtheile in Pflanzen hat man auch früher bemerkt *).

Der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen in den geernteten Körnern war für alle Nummern derselbe; es enthielten nämlich :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| die Körner | von | Nr. | 1 | 2,23 pC. | Aschebestandtheile. |
| „ „ | „ | „ | 2 | 2,19 „ | „ |
| „ „ | „ | „ | 3 | 2,10 „ | „ |
| „ „ | „ | „ | 4 | 2,16 „ | „ |
| die Körner | vom | Felde | | 2,21 „ | „ |

Die Elementaranalyse zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts gab folgende Zahlen für Buchwaizenstroh :

---

*) Journal f. pract. Chemie XLVIII, 474 bis 477.

| Nr. | Kohlenstoff | Wasserstoff | Auf 100 Th. Kohlenstoff |
|---|---|---|---|
| 1 | 35,87 | 5,01 | 14 Wasserstoff. |
| 2 | 37,55-37,34 | 5,16-5,10 | 13,7 „ |
| 3 | 38,34-38,60 | 5,19-5,28 | 13,6 „ |
| 4 | 36,28 | 5,03 | 13,8 „ |
| 5 | 34,00 | 4,71 | 13,8 „ |

Ich theile hier diese Zahlen mit, ohne irgend einen Schlufs aus denselben für berechtigt zu halten.

Für Körner habe ich, wegen Mangel an Substanz, nur einige Stickstoffbestimmungen gemacht. Dabei erhielt ich folgenden procentischen Stickstoffgehalt :

| | | | |
|---|---|---|---|
| für Nr. 1 | 2,15 | — | — |
| „ „ 2 | 2,27 | — | — |
| „ „ 3 | 2,19 | — | — |
| „ Körner vom Felde | 2,17 | 2,32 | 2,20. |

# Kleinere chemische Mittheilungen;

von *C. Weltzien.*

## 1) Ueber die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser.

Stellt man sich eine Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser dar und kocht diese Lösung selbst sehr lange Zeit, so bleibt stets eine kleine Menge von Calciumcarbonat gelöst. Diese Menge beträgt nach den Versuchen von A. W. Hofmann *) 0,034 Grm. im Liter Was-

*) Chem. Report on Supply of Water to the Metropolis. Quarterly Journal of the Chem. Society, 1852, Nr. XVI, S. 381.

ser. Wiederholte, von meinem Assistenten, Herrn Cruse, ausgeführte Bestimmungen gaben mit diesen Zahlen sehr übereinstimmende Werthe, welche im Mittel von mehreren Analysen 0,036 Grm. betrugen.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Lösung auf der Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser beruht, oder darauf, dafs eine kleine Menge des sauren Carbonats sich der Zersetzung durch die Siedehitze entzieht. Setzt man zu dem gekochten und vom gefällten Calciumcarbonat abfiltrirten Wasser eine Lösung von Calciumhydrat, so entsteht *keine* Trübung; da nun letzterer Körper mit einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser eine Fällung giebt, so beruht die Lösung hier auf der Löslichkeit des neutralen Calciumcarbonats in Wasser.

## 2) Ueber die Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes.

Läfst man auf die Lösung von rothem Blutlaugensalz Kalium oder Natrium, oder zweckmäfsiger Kalium- oder Natriumamalgam einwirken, so geht das rothe Blutlaugensalz in gelbes über. Da das rothe Blutlaugensalz sechsatomiges Ferrid *) $(\overset{VI}{Fe})$, also Eisen mit dem Wirkungswerthe von 112 enthält, das gelbe aber zweiatomiges Ferrür $(\overset{''}{fe})$ mit dem Wirkungswerthe von 56, so läfst sich der Vorgang so ausdrücken, dafs das Ferrid 2 Verwandtschaftseinheiten an 2 Atome Kalium abtritt, welche in die Combination eintreten.

*) Weltzien, Systematische Uebersicht der Silicate, Einleitung, S. XV.

Somit liefert in diesem Falle 1 Mol. rothes Blutlaugensalz 2 Mol. gelbes :

Kalium-Ferridcyanür Kalium-Ferrürcyanür

$$\overset{VI}{K^6FeCy^{12}} + K^2 = 2\,K^4\overset{''}{f}eCy^6.$$

## 3) Versuche zur Darstellung der substituirten Ammoniake.

Bekanntlich haben Hofmann und Laurent *) durch Erhitzen von Ammoniak mit Phenylhydrat auf 300° Anilin erhalten. Wiederholte Versuche, auf dieselbe Weise aus Ammoniak mit Methyl- oder Aethylalkohol Methyl- oder Aethylamin darzustellen, hatten keinen Erfolg. Die Resultate wurden nicht besser, als ich das Anhydrid der Phosphorsäure auf eine concentrirte Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol in der Hoffnung einwirken liefs, dafs dasselbe eine wasseranziehende Kraft äufsern würde. Z. B. :

$$C^2H^6\Theta + H^3N - H^2\Theta = C^2H^7N.$$

Die mit dem Anhydrid der Phosphorsäure behandelte Flüssigkeit wurde mit Kaliumhydrat übersättigt und destillirt. Es wurde Ammoniak und *keine* Spur eines substituirten Ammoniaks erhalten.

Ich versuchte nun die Darstellung der Ammoniumalkoholate **), in der Erwartung, diese würden durch Wasserabgabe die gewünschten Körper geben. Z. B. :

*) Compt. rend. XVII, 1361; Journ. f. pract. Chem. XXXII, 286.

**) Bekanntlich bezeichnet man mit diesem Namen diejenigen Verbindungen, in welchen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spielt. Ich glaube, dafs diese Benennung für die Alkohole, in welchen Metall an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, mit unserer üblichen Nomenclatur mehr übereinstimmt.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^4N\end{matrix}\right\}O - H^2O = C^2H^7N.$$

Zur Darstellung der Ammoniumalkoholate liefs ich Ammoniumchlorür oder -jodür auf die Natriumalkoholate einwirken :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + H^4NJ = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^4N\end{matrix}\right\}O + NaJ.$$

Die Einwirkung geht sehr ruhig vor sich, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich Ammoniak, indem das Bestreben vorhanden ist, wiederum Alkohol und Ammoniak zu bilden. Z. B. :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^4N\end{matrix}\right\}O = C^2H^6O + H^3N.$$

Die Flüssigkeit wurde zum Theil mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure versetzt (wobei sich eine sehr beträchtliche Menge von Salmiak abschied) oder das Anhydrid der Phosphorsäure hinzugefügt. Hierauf wurde die Masse mit Kaliumhydrat oder frisch gebranntem Kalk versetzt und destillirt. Es wurde auch nicht die *geringste* Menge eines substituirten Ammoniaks erhalten. Demnach scheinen die Ammoniumalkoholate gar nicht zu bestehen. Aus der mit Phosphorsäureanhydrid behandelten Masse wurden übrigens Krystalle von Methyl- oder Aethylammonium-Pyrophosphat erhalten. Z. B. :

$$2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^4N\end{matrix}\right\}O + P^2O^5 = (C^2H^5)^2(H^4N)^2P^2O^7.$$

## 4) Versuche zur Darstellung der Phosphine.

Da das Phosphorkupfer $P^2\overset{''}{Cu}^3$ *) nach Böttger **) so leicht zu erhalten ist, so versuchte ich, durch Einwirkung

*) $\overset{''}{Cu} = 63$.

**) Pogg. Ann. CI, 458; Jahresber. f. Chem. 1857, 107.

von Methyl- oder Aethyljodür zu den Phosphinen des Methyls oder Aethyls zu gelangen. Aber vergebens, indem diese Körper auf das Phosphorkupfer gar nicht wirken. Da das Phosphorkupfer mit so grofser Energie vom Kaliumcyanür unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt wird, so versuchte ich die Einwirkung von Aethylcyanür, aber vergebens.

## Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde;

von *A. Reinecke* und *F. Beilstein.*

Es ist eine auffallende Thatsache, dafs nur die Ammoniakverbindungen der Aldehyde beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure das Alanin und seine Homologen liefern. In der aromatischen Reihe sind zwar Verbindungen, wie die Amidobenzoësäure u. a., bekannt, welche ihrem Verhalten nach als Analoge des Alanins betrachtet werden können, sie werden aber in einer anderen Weise gebildet als das Alanin. Verdampft man ein Gemenge von Bittermandelöl, Blausäure und Salzsäure, so entsteht sofort Mandelsäure. Dafs hierbei kein amidartiges Zwischenglied erhalten wird, schien uns nur von dem Umstande abzuhängen, dafs man zu dem Versuche freies Bittermandelöl und nicht dessen Verbindung mit Ammoniak angewendet hat. Wir haben defshalb von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten der aromatischen Aldehyd-Ammoniakverbindungen („*Hydramide*“) gegen Blausäure und Salzsäure untersucht, in der Hoffnung, auf diese Weise die Analogen des Alanins zu erzeugen. Der

Versuch hat indessen unseren Erwartungen nicht entsprochen. Es bilden sich neue und complicirte Verbindungen, offenbar dadurch gebildet, dafs die aromatischen Aldehyde sich nicht in dem einfachen Verhältnisse mit Ammoniak verbinden, wie die Aldehyde der Fettreihe.

### 1. *Hydrosalicylamid.*

Das auffallendste Verhalten gegen das Gemenge von Blausäure und Salzsäure zeigt die Ammoniakverbindung des Salicylaldehyds. Erwärmt man nämlich Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure gelinde im Wasserbade, so schmilzt es zu einem braunen Oel, das beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Die feste Masse wird zerrieben, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, um die beigemengten Salze und etwas salicylige Säure zu entfernen, welche letztere offenbar in Folge einer secundären Zersetzung des Hydrosalicylamids durch Salzsäure gebildet worden ist. Der Rückstand wird nach dem Trocknen aus einer grofsen Menge Alkohol umkrystallisirt, in welchem der Körper sich schwierig löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man orangegelbe, sehr feine und verfilzte Krystallnadeln der neuen Verbindung.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

1) 0,260 Grm. gaben 0,707 $CO_2$ und 0,113 $H_2O$.
2) 0,198 Grm. gaben 0,537 $CO_2$ und 0,081 $H_2O$.
3) 0,207 Grm. gaben 0,567 $CO_2$ und 0,086 $H_2O$.
4) 0,223 Grm. gaben 16,3 CC. N bei 19,5° und 747,5 MM. Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1) | 2) | 3) | 4) |
| $C_{22}$ | 264 | 74,2 | 74,2 | 73,9 | 74,2 | — |
| $H_{16}$ | 16 | 4,5 | 4,8 | 4,5 | 4,6 | — |
| $N_2$ | 28 | 7,9 | — | — | — | 8,1 |
| $O_3$ | 48 | 13,4 | — | — | — | — |
| | 356 | 100,0. | | | | |

Die Bildungsweise dieses Körpers aus dem Hydrosalicylamid erfolgt daher nach der Gleichung :

$$C_{21}H_{16}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl.$$

Die Mutterlaugen von seiner Darstellung enthalten in der That eine ansehnliche Menge Salmiak. Offenbar ist die neue Verbindung in ihrer Constitution dem *Hydrocyanaldin* von Strecker *) analog und bezeichnen wir sie defshalb als *gelbes Hydrocyansalid.* Das Hydrocyanaldin bildet sich bekanntlich, wenn man ein Gemenge von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure in der Kälte stehen läfst. Die Gleichung für seine Entstehung ist :

$$3(C_2H_4O, NH_3) + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Sie kann aber auch so aufgefafst werden, dafs zunächst eine dem Hydrosalicylamid analoge Verbindung sich bildet, welche dann auf eine ähnliche Weise durch Blausäure und Salzsäure zerlegt wird, wie dieses.

$$3C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O \quad \text{und}$$
$$C_6H_{12}N_2 + 3CNH + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl.$$

Ein Unterschied würde nur in so fern stattfinden, als beim Acetaldehyd *drei* Molecule Blausäure, statt einem, in Wirkung treten. Das Hydrocyansalid entsteht übrigens auch durch die blofse Einwirkung der Blausäure auf Hydrosalicylamid. Es bildet sich nebenbei Cyanammonium, dessen leichte Zersetzbarkeit auf den Verlauf der Operation störend einwirkt, so dafs es gerathener ist, die Darstellung des Hydrocyansalids unter Beihülfe von Salzsäure vorzunehmen.

Das Hydrocyansalid ist indifferent und zeigt überhaupt eine grofse Beständigkeit gegen Reagentien; es ähnelt darin dem Hydrocyanaldin. Es löst sich nicht in Wasser und selbst in siedendem Weingeist nur sehr wenig. Es löst sich in Kalilauge; wird es damit gekocht, so entweicht Ammoniak

*) Diese Annalen XCI, 349.

und es entstehen harzige Zersetzungsproducte. Von Salzsäure und Barytwasser wird das Hydrocyansalid selbst durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren kaum zersetzt. Um so merkwürdiger ist daher seine Umwandlung durch ein blofses Kochen mit Weingeist.

Kocht man nämlich Hydrocyansalid einige Tage lang mit Weingeist am unteren Ende eines aufrecht stehenden Kühlers, so bemerkt man, dafs sich beim Erkalten der Flüssigkeit immer weniger von der gelben verfilzten Masse des Hydrocyansalids ausscheidet. An ihrer Stelle erscheinen prachtvolle, oft zolllange, starkglänzende *braune* Nadeln eines neuen Körpers, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das gelbe Hydrocyansalid besitzt und den wir defshalb *braunes Hydrocyansalid* nennen. Natürlich mufs das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis die braunen Nadeln nicht mehr mit der gelben Verbindung vermengt erscheinen. Die Umwandlung erfolgt nicht quantitativ, es bleibt stets noch viel von der braunen Verbindung gelöst, durch Eindampfen der Mutterlauge liefs sich aber das Gelöste nicht daraus gewinnen.

Die Analysen des braunen Hydrocyansalids führten zur Formel $C_{22}H_{16}N_2O_3$.

1) 0,217 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,591 $CO_2$ und 0,098 $H_2O$.

2) 0,2119 Grm. gaben 16 CC. Stickstoff bei 18,2° und 750,8 MM. Druck.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | 1) | 2) |
| $C_{22}$ | 74,2 | 74,0 | — |
| $H_{16}$ | 4,5 | 5,0 | — |
| $N_2$ | 7,9 | — | 8,6 |
| $O_3$ | 13,4 | — | — |
| | 100,0. | | |

Das braune Hydrocyansalid unterscheidet sich vom gelben, aufser durch seine Krystallform und Farbe, noch namentlich

durch seine viel bedeutendere Löslichkeit in Weingeist. Es zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit wie das gelbe Hydrocyansalid. Mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird es, wie dieses, nur spurenweise angegriffen. Es bildet sich neben salicyliger Säure Ammoniak und etwas Kohlensäure, offenbar von der Zersetzung des angelagerten Cyans herrührend.

### 2. *Hydrobenzamid.*

Man kennt die grofse Anzahl von Verbindungen, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl bilden. Es schien uns, dafs man Körper von constanter Zusammensetzung erhalten müfste, wenn man nicht Blausäure und Ammoniak mit dem Bittermandelöl direct zusammenbringt, sondern erst Bittermandelöl mit Ammoniak verbindet und auf das Product (Hydrobenzamid) Blausäure einwirken läfst. Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt. — Erwärmt man Hydrobenzamid mit Blausäure und etwas Salzsäure, so wird allerdings der gröfste Theil des Hydrobenzamids unter Freiwerden von Bittermandelöl zerlegt. Behandelt man indessen das abgeschiedene Bittermandelöl mit Alkohol, so scheidet sich etwas von der neuen Verbindung aus. Letztere entsteht viel leichter und in gröfserer Menge, wenn man das Hydrobenzamid mit Alkohol übergiefst, dann erst Blausäure und Salzsäure zugiebt. Die Zersetzung gelingt auch schon mit alkoholischer Blausäure für sich. Hat man genug Alkohol angewendet, so löst sich Alles auf und beim Erkalten erhält man kleine weifse körnige Krystalle. Sie wurden mit Alkohol abgewaschen und bei 100° getrocknet.

1) 0,196 Grm. gaben 0,590 $CO_2$ und 0,101 $H_2O$.
2) 0,247 Grm. gaben 0,745 $CO_2$ und 0,122 $H_2O$.
3) 0,198 Grm. gaben 0,597 $CO_2$ und 0,097 $H_2O$.

4) 0,210 Grm. gaben 0,635 $CO_2$ und 0,103 $H_2O$.

5) 0,259 Grm. gaben 27 CC. Stickstoff bei 6,5° und 755,1 MM. Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1) | 2) | 3) | 4) | 5) |
| $C_{22}$ | 276 | 82,4 | 82,1 | 82,2 | 82,3 | 82,4 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 5,1 | 5,7 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | — |
| $N_3$ | 42 | 12,5 | — | — | — | — | 13,2 |
| | 335 | 100,0. | | | | | |

Wir nennen die neue Verbindung *Hydrocyanbenzid*. Ihre Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung :

$$C_{21}H_{16}N_2 + 2\,CNH + HCl = C_{22}H_{17}N_3 + NH_4Cl.$$

In seinen Eigenschaften kommt das Hydrocyanbenzid dem *Benzoylazotid* Laurent's am Nächsten und ist vielleicht mit diesem identisch. Wie dieses löst es sich in siedendem Weingeist nur wenig. Es schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Wässerige Säuren greifen es beim Kochen nicht an, alkoholische Salzsäure entwickelt beim Kochen damit Blausäure. Erhitzt man das Hydrocyanbenzid in einem zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so löst es sich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen.

Laurent und Gerhardt's Formel für das Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$ leitet sich aus der Gleichung ab :

$$2\,C_7H_6O + NH_3 + CNH = C_{15}H_{12}N_2 + 2\,H_2O.$$

Laurent's Formel und Analysen lassen sich aber eben so gut mit unserer Formel in Einklang bringen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt :

| | Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$ | Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3$ | Laurent (gefunden) |
|---|---|---|---|
| C | 81,8 | 82,4 | 81,6 |
| H | 5,4 | 5,1 | 5,1 |
| N | 12,8 | 12,5 | 13,1 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Das Hydrobenzamid verhält sich demnach in so fern abweichend vom Hydrosalicylamid gegen Blausäure, als es zwei, statt einem Molecul Blausäure aufnimmt. Eine Verbindung, welche dem Hydrocyansalid vollkommen entspräche und also nach der Gleichung :

$$C_{21}H_{18}N_2 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2 + NH_4Cl$$

gebildet wäre, ist übrigens bekannt. Es ist das *Azobenzoyl* Laurent's, für welches Letzterer die unwahrscheinliche Formel $C_{21}H_{15}N_2$ aufstellte, die aber in der procentischen Zusammensetzung sehr nahe mit der Formel $C_{22}H_{16}N_2$ übereinstimmt *). Mit Laurent's Azobenzoyl ist offenbar identisch die Verbindung, welche Limpricht und Th. Müller**) beim Behandeln des blausäurehaltigen Bittermandelöls mit Ammoniak erhalten haben. Limpricht und Müller geben zwar ihrem Körper die Formel $C_{34}H_{25}N_3$, doch läfst sich diese Formel nicht in einfacher Weise vom Bittelmandelöl ableiten. Sie stimmt aber im Procentgehalt genau überein mit der obigen Formel $C_{22}H_{16}N_2$.

| | Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2$ | Berechnet für $C_{34}H_{25}N_3$ |
|---|---|---|
| C | 85,7 | 85,9 |
| H | 5,2 | 5,2 |
| N | 9,1 | 8,9 |
| | 100,0 | 100,0. |

Alle von Limpricht und Müller beobachteten Thatsachen lassen sich sehr leicht aus dieser Formel ableiten. So fanden sie, dafs beim Darüberleiten von trockener Salzsäure ihre Substanz 18,6 pC. davon aufnimmt, entsprechend der Formel $C_{34}H_{25}N_3$, 3 HCl (berechnet 18,7 pC.). Nach der Formel $C_{22}H_{16}N_2$, 2 HCl berechnen sich aber 19,2 pC. HCl.

*) Vgl. Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 163.

**) Diese Annalen CXI, 136.

Für die von Limpricht und Müller beobachtete Zerlegung ihrer Verbindung mit alkoholischer Salzsäure liefsen sich vielleicht die Gleichungen aufstellen :

$$C_{22}H_{16}N_2 + 3\,H_2O = \underset{\text{Base}}{C_{14}H_{16}N_2} + \underset{\text{Bitter-mandelöl.}}{C_7H_6O} + CO_2.$$

$$3\,C_{22}H_{16}N_2 + 6\,H_2O = C_{14}H_{16}N_2 + \underset{\text{Amarin.}}{C_{21}H_{18}N_2} + 4\,C_7H_6O + 2\,CNH + CO_2.$$

Die letztere Gleichung findet eine auffallende Bestätigung in der Menge Cyan, welche Limpricht und Müller bei der Zersetzung ihrer Verbindung mit salpetersaurem Silber erhielten. Nach dieser Gleichung müfsten 5,6 pC. Cyan als Blausäure freiwerden, während Limpricht und Müller durch Wägung des Cyansilbers 5,5 pC. Cyan erhielten.

*Furfuramid* zerfällt mit Blausäure und Salzsäure sofort unter Freiwerden von Furfurol. Als aber Furfuramid eine längere Zeit hindurch mit Alkohol und Blausäure sich selbst überlassen blieb, schieden sich einige wenige schillernde Krystalle aus, die von Salzsäure nicht verändert wurden. Ihre Menge reichte zu einer Analyse nicht aus.

*Anishydramid* liefert mit alkoholischer Blausäure auch nur schwierig etwas von einer weifsen Verbindung, welcher nach einer vorläufigen Stickstoffbestimmung die Formel $C_{26}H_{28}N_3O_3$ zukäme, welche also nach derselben Gleichung entstehen würde, wie das Hydrocyanbenzid aus dem Hydrobenzamid.

Laboratorium in Göttingen, Juli 1865.

# Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat;

von *Carl Birnbaum*,
Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Von Sauerstoffsalzen des Iridiums ist bisher sehr wenig bekannt. Bei Berzelius *) finden wir die Beschreibung von schwefelsauren Iridiumsalzen; er löste Schwefeliridium in Salpetersäure auf und bekam je nach der Concentration der Säure und nach dem Grade der Erwärmung ein grünbraunes Oxydulsalz oder eine brandgelbe Oxydverbindung. Beide krystallisirten nicht, sondern lieferten beim Eindampfen gummiartige Massen. Später **) beschrieb derselbe Forscher einige Doppelsalze von schwefelsaurem Iridiumoxydul mit schwefelsaurem Eisenoxyd und mit schwefelsaurem Baryt. Versetzt man eine Lösung von Iriumchlorid mit Schwefelsäure und stellt metallisches Eisen hinein, so wird die Lösung grün, unter Reduction des Iridiumchlorids zu Chlorür. Beim Digeriren der Flüssigkeit fällt dann ein graugrüner Niederschlag heraus, der eben das oben erwähnte Eisensalz ist. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd fällt Chlorbaryum mit der Schwefelsäure alles Iridium.

Aufser diesen Angaben von Berzelius finden wir nur noch ein wirkliches Sauerstoffsalz des Iridiums bei Claus ***) beschrieben. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kalium-Iridiumchlorid bekam er ein sehr complicirt zusammengesetztes Salz, eine Combination von Iridiumchlorür mit schwefligsaurem Iridiumoxydul und den entsprechenden Kaliumverbindungen. Dieses Salz lieferte bei der Behandlung

*) Pogg. Ann. XIII, 487.

**) Daselbst XV, 213.

***) Diese Annalen LXIII, 352.

mit saurem schwefligsaurem Kali eine in kleinen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $3KOSO_2 + IrO, 2SO_2 + 5HO$. Durch Salzsäure wurde aus dem Salz nur die mit Kali verbundene schweflige Säure ausgetrieben. Claus bekam so Combinationen von Chlorkalium mit schwefligsaurem Iridiumoxydul.

Das ist alles, was man bisher von den Sauerstoffsalzen des Iridiums weifs; ich habe mir daher vorgenommen, diese Lücke in unserer Kenntnifs dieses Metalles so viel als möglich auszufüllen.

Bekanntlich hat Claus *) verschiedene Sauerstoffsalze des Rhodiums dargestellt, unter anderen auch schwefligsaures Rhodiumsesquioxyd einfach durch Wirkung von schwefliger Säure auf Rhodiumsesquioxydhydrat. Eine Reduction zu Oxydul ist ihm dabei nicht gelungen und er zweifelte defshalb, bei der sonst so allgemeinen Analogie in den Rhodium- und Iridiumsalzen, seine oben erwähnte Arbeit über das schwefligsaure Iridiumoxydul an, er wollte die Salze noch einmal darstellen und analysiren. Ob er noch dazu gekommen ist, darüber wurde bis jetzt nichts bekannt. Mir ist es aber gelungen, die seinen Rhodiumsalzen entsprechenden Iridiumsalze darzustellen, und das ganz analoge Verhalten dieser Salze beider Metalle ist ein weiterer Beitrag für die von Claus so hervorgehobene Aehnlichkeit von Rhodium-Iridium.

Eine Lösung von Natrium-Iridiumchlorid wurde mit Kalilauge in geringem Ueberschufs versetzt und erhitzt, bis sich das blaue Oxyd rasch klar absetzte. Durch Decantiren mit heifsem Wasser und später mit verdünnter Schwefelsäure wurde das überschüssige Kali, durch Auswaschen des blauen Niederschlages mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Re-

*) Mélanges phys. et chim. tirés du bull. de l'acad. de St. Petersbourg IV, 332; Chem. Centralbl. 1860, S. 680.

action wurde die überschüssige Schwefelsäure entfernt. Das so erhaltene reine Iridiumoxyd wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Sofort trat dabei eine Aenderung der blauen Farbe ein; das Ganze bekam zuerst einen Stich ins Graue, bald aber trat eine schmutzig-olivengrüne Färbung hervor, und nun veränderte sich der Niederschlag nicht mehr. Er setzte sich rasch ab, die Flüssigkeit darüber war hellolivengrün. Diese wurde abgegossen, der Niederschlag in einer Reibschale tüchtig gerieben, um etwa nicht veränderte Theilchen des blauen Oxyds frei zu machen, dann Niederschlag und Flüssigkeit wieder vereinigt, wieder schweflige Säure eingeleitet und das öfter wiederholt. Dadurch nahm die Menge des Niederschlags bedeutend ab, besonders wenn die Lösung durch frisches Wasser ersetzt wurde, aber nie gelang es mir, alles in Lösung zu bringen, immer blieb das Iridium in Form des braungrünen Niederschlages theilweise ungelöst.

Die so entstandene Verbindung wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction. In Wasser ist sie vollständig unlöslich. Beim Trocknen über Schwefelsäure schwindet sie sehr zusammen und hinterläfst eine schwarzbraune spröde Masse mit muschligem Bruch, an der auch keine Spur von Krystallisation zu beobachten war. Zerrieben stellt der Körper ein Pulver dar von derselben Farbe, die der Niederschlag unter der Flüssigkeit gehabt hat. Beim Erhitzen in der Röhre giebt die Verbindung Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure aus, unter Zurücklassung eines schwarzen Iridiumoxyds. In Salzsäure löst sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure mit grüner Farbe, ebenso verhält sie sich gegen Schwefelsäure. Salpetersäure verwandelt sie bald in blaues Oxyd, in Lösung ist dann Schwefelsäure. Unter Kalilauge wird der Körper rasch blau unter Abscheidung von Iridium-

oxyd. Diese letzte Reaction liefs schon darauf schliefsen, dafs ich eine Verbindung von schwefliger Säure mit Iridiumoxyd in Händen hatte, und die quantitative Analyse bestätigte das. Diese wurde in der Art ausgeführt, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen wurde. Aus der Schmelze wurde das enstandene schwefelsaure Alkali ausgezogen und darin die Schwefelsäure bestimmt. Das Iridium blieb als blaues Oxyd zurück und wurde durch Glühen mit Oxalsäure reducirt. Die Wasserbestimmung machte einige Schwierigkeiten. Bei 100° verliert das Salz nicht nur alles Wasser, sondern es tritt eine tiefer eingreifende Zersetzung schon bei dieser Temperatur ein. Das Wasser bestimmte ich daher in der Weise, dafs ich das Salz mit ganz trockenem kohlensaurem Natron und Salpeter gemischt in einer Röhre erhitzte, die mit einem Chlorcalciumapparat verbunden war. Durch die Röhre wurde während des Glühens ein trockener Luftstrom gesogen und um die bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Salpeter auftretenden Dämpfe zu beseitigen, in dem Rohre vor dem Chlorcalciumapparat frisch reducirtes metallisches Kupfer zum Glühen erhalten.

0,696 Grm. gaben 0,379 Ir = 54,40 pC. und 0,484 $BaSO_4$ = 25,68 pC. $SO_4$.

0,6636 Grm. gaben 0,365 Ir = 55,00 pC. und 0,430 $BaSO_4$ = 25,40 pC. $SO_4$.

0,6386 Grm. gaben 0,120 HO = 18,9 pC.

Danach ist die Verbindung *schwefligsaures Iridiumoxyd* mit der Formel :

$$IrSO_4 + 4\,HO = \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}\ddot{O} \\ \overset{''}{Ir_2}\ddot{O} \end{matrix}\right\} O_2 + 4\,H_2\ddot{O}\ *).$$

*) Nimmt man in den Chloridverbindungen das einatomige Radical IrCl an, so wird man nothwendig dazu geführt, in den Oxydverbindungen das zweiatomige $\overset{''}{Ir_2}\ddot{O}$ anzunehmen; das blaue Oxydhydrat ist dann $\left.\begin{matrix} \overset{''}{Ir_2}\ddot{O} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + H_2\ddot{O}$.

| | | berechnet | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ir | 99 | 54,12 | 54,40 | 55,00 | — |
| $SO_4$ | 48 | 26,20 | 25,68 | 25,40 | — |
| 4HO | 36 | 19,68 | — | — | 18,9 |
| | | 100,00. | | | |

Die Zahlen stimmen genau genug, wenn man bedenkt, dafs hier ein amorpher Körper in den anderen übergeführt wird.

Das Salz entsteht nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ir_2''\Theta}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{S''\Theta}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{S''\Theta}\\ \mathrm{Ir_2''\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,\mathrm{H_2\Theta}.$$

Die von diesem Oxydsalz abfiltrirte olivengrüne Lösung trübte sich bald beim Stehen an der Luft, und beim almäligen Verdunsten der schwefligen Säure schied sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. Immer aber blieb die darüber stehende Flüssigkeit schwach olivengrün gefärbt. Suchte ich die Abscheidung der Verbindung durch Erwärmen zu befördern, so fiel ein flockiger Niederschlag nieder, der aber nicht so rein gelb war, als das eben erwähnte krystallinische Pulver. Schliefslich beim vollständigen Eindampfen hinterliefs die Lösung eine gummiartige braune Masse, in der aber noch viel von dem gelben Körper zu bemerken war. Jedenfalls hatte ich es hier mit einem Gemisch von Salzen zu thun, und wir werden später sehen, dafs in der That schwefligsaure und schwefelsaure Verbindungen neben einander in Lösung waren.

Der krystallinische, durch längeres Stehen aus der Flüssigkeit abgeschiedene hellgelbe Körper konnte auf einem Filter gesammelt werden und liefs sich mit Wasser auswaschen, denn darin ist diese Verbindung nur in Spuren löslich. Säuren lösen sie aber leicht auf zu grünen Lösungen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Kalilauge übergossen wird das Pulver zuerst braun, offenbar unter

Bildung der unten beschriebenen Doppelverbindung, beim Kochen aber wird das braune Pulver allmälig grün, unter Abscheidung von Sesquioxyd, das bald in blaues Oxyd übergeht. Beim Glühen in der Röhre giebt auch diese Verbindung Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure und hinterläfst ein schwarzes Iridiumoxyd. Die Verbindung wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann wie das Oxydsalz analysirt, nur konnte das Wasser hier einfach durch Erhitzen auf 160 bis 180° bestimmt werden.

0,2085 Grm. gaben 0,1116 Ir = 53,55 pC. und 0,1955 $BaSO_4$ = 32,18 pC. $SO_3$.

0,2960 Grm. gaben 0,1596 Ir = 53,92 pC. und 0,2834 $BaSO_4$ = 32,50 pC. $SO_3$.

0,2080 Grm. gaben 0,0300 HO = 14,42 pC. und 0,1960 $BaSO_4$ = 32,37 pC. $SO_3$.

0,2015 Grm. gaben 0,1093 Ir = 53,58 pC.

Demnach ist das Salz *schwefligsaures Iridiumsesquioxyd* mit der Formel :

$$Ir_2\,3\,SO_3 + 6\,HO = \left.\begin{matrix}3\,\ddot{S}\dot{O}\\2\,\dddot{I}r\end{matrix}\right\}\dot{O}_6 + 6\,H_2\dot{O}.$$

| | berechnet | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ir_2$ | 198 | 53,23 | 53,55 | 53,92 | 53,58 | — |
| $3\,SO_3$ | 120 | 32,24 | 32,18 | 32,50 | — | 32,37 |
| $6\,HO$ | 54 | 14,53 | — | — | — | 14,42 |
| | | 100,00. | | | | |

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des Iridiumoxyds zu Sesquioxydul, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Nimmt man an, dafs sie zugleich mit der vorhin beschriebenen Oxydverbindung sich bildet, so wäre dabei die Wirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat nach folgender Gleichung zu deuten :

$$2\left(\left.\begin{matrix}\ddot{I}r_2\dot{O}\\H_2\end{matrix}\right\}\dot{O}_2\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}\ddot{S}\dot{O}\\H_2\end{matrix}\right\}\dot{O}_2\right) = \left.\begin{matrix}3\,\ddot{S}\dot{O}\\2\,\dddot{I}r\end{matrix}\right\}\dot{O}_6 + \left.\begin{matrix}\ddot{S}\dot{O}_2\\H_2\end{matrix}\right\}\dot{O}_2 + 5\,H_2\dot{O}.$$

Viel wahrscheinlicher aber ist es, dafs sich zuerst das schwefligsaure Iridiumoxyd bildet und darin durch die schwef-

lige Säure das Oxyd in Sesquioxyd übergeführt wird. Dafür spricht ja auch der Umstand, dafs der an dem blauen Oxyd zuerst gebildete graugrüne Körper durch fortgesetzte Einwirkung der schwefligen Säure allmälig in Lösung gebracht wird. Bei obiger Annahme findet die Bildung der Verbindung nach der Gleichung statt :

$$2\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta\\ \overset{\prime\prime}{Ir_2}O\end{matrix}\right\}\Theta_2\Big) + 2\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\Big) = \begin{matrix}3\overset{\prime\prime}{S}\Theta\\ 2\overset{\prime\prime\prime}{Ir}\end{matrix}\Big\}\Theta_6 + \begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\Big\}\Theta_2 + H_2O.$$

Die bei diesen Reactionen sich bildende Schwefelsäure wird entschieden zersetzend auf das schwefligsaure Salz wirken, sie reicht aber nicht aus, um alle schweflige Säure zu vertreiben; nur $^1/_4$ der in Thätigkeit kommenden schwefligen Säure wird oxydirt, nur $^1/_4$ des Iridiums wird also auch an Schwefelsäure gebunden werden. Die schwefelsauren Iridiumsalze hat nun, wie schon oben erwähnt, Berzelius beschrieben als gummiartige, nicht krystallisirende Massen, und offenbar ist der Rückstand, der beim vollständigen Eindampfen der vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirten Lösung bleibt, schwefelsaures Iridiumsesquioxyd. Leider habe ich es noch nicht vollständig von dem schwefligsauren Salz trennen können, so dafs ich keine Analyse davon machen konnte. Eine nähere Untersuchung der schwefelsauren Iridiumsalze behalte ich mir aber noch vor.

Nahe lag es, zu versuchen, ob diese schwefligsauren Iridiumsalze nicht auch Doppelverbindungen bilden. Das schwefligsaure Iridiumoxyd thut das nicht; wenigstens ist es mir nicht gelungen, solche Verbindungen darzustellen. Das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd ist aber leicht in Doppelsalze überzuführen und einige davon habe ich dargestellt.

*Schwefligsaures Natrium-Iridiumsesquioxyd.* — Versetzt man die vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirte olivengrüne Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron, so schlägt sich ein feinkörniger Niederschlag nieder

von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Braune. Dieser Niederschlag enthält Iridium, Natrium und schweflige Säure, aber auch Schwefelsäure; auf diesem Wege bekommt man die Verbindung nicht rein. Leicht gelingt das aber, wenn man zu der olivengrünen Flüssigkeit nur so viel kohlensaures Natron setzt, dafs die Lösung noch klar bleibt. Dann scheidet sich beim Stehen an der Luft allmälig, gerade wie das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd, hier die Doppelverbindung ab, an der schon mit blofsen Augen die krystallinische Structur zu bemerken ist. Das Salz wurde auf einem Filter mit Wasser gewaschen, in dem es sich kaum löst. Sodann über Schwefelsäure getrocknet ist es ein hellbraunes Pulver. Bei 150° verliert die Verbindung alles Wasser; beim Glühen giebt sie schweflige Säure aus, unter Zurücklassung eines Gemisches von schwarzem Iridiumoxyd und schwefelsaurem Natron. Die Analyse wurde gemacht wie bei den obigen Verbindungen; zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde das Salz im Wasserstoffstrom reducirt und das entstandene Schwefelnatrium mit Salzsäure ausgezogen.

0,2925 Grm. gaben 0,100 Ir = 34,40 pC. und 0,349 $BaSO_4$ = 41,18 pC. $SO_3$.

0,4320 Grm. gaben 0,054 HO = 12,50 pC.; 0,134 NaCl = 12,23 pC. Na; 0,1476 Ir = 34,18 pC.

Danach hat das Salz die Formel:

$$Ir_2 . 3Na . 6SO_3 + 8HO = \left.\begin{matrix} 3\,\ddot{S}\dot{O} \\ \dddot{I}rNa_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 4H_2O.$$

| | | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ir_2$ | 198 | 34,20 | | 34,40 | 34,18 |
| 3Na | 69 | 11,91 | | — | 12,23 |
| $6SO_3$ | 240 | 41,45 | | 41,18 | — |
| 8HO | 72 | 12,44 | | — | 12,50 |
| | | 100,00. | | | |

*Schwefligsaures Kalium-Iridiumsesquioxyd.* — Wendet man statt des kohlensauren Natrons bei der Neutralisation

des Filtrats von schwefligsaurem Iridiumoxyd kohlensaures Kali an, so bekommt man das der oben beschriebenen Natriumverbindung entsprechende Kaliumsalz. Dieses verhält sich ganz dem Natriumsalz analog, nur ist es etwas dunkler gefärbt als dieses.

0,251 Grm. gaben 0,0216 HO = 8,6 pC.; 0,0835 Ir = 32,5 pC.; 0,095 KCl = 19,83 pC. K.

0,460 Grm. gaben 0,530 $BaSO_4$ = 39,6 pC. $SO_3$; 0,148 Ir = 32,2 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

$$Ir_2 . 3K . 6SO_3 + 6HO = \left.\begin{matrix} 3\overset{''}{S}\overset{''}{O} \\ \overset{'''}{Ir} . K_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 3H_2O.$$

| | | berechnet | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $Ir_2$ | 198 | 32,48 | 32,5 | 32,2 |
| 3 K | 117,6 | 19,30 | 19,83 | — |
| $6SO_3$ | 240 | 39,37 | — | 39,6 |
| 6 HO | 54 | 8,85 | 8,6 | — |
| | | 100,00. | | |

*Schwefligsaures Ammonium-Iridiumsesquioxyd.* — Wird ganz analog den anderen Doppelsalzen erhalten. In der Farbe stimmt es mit dem Kaliumsalz überein.

0,139 Grm. gaben 0,014 HO = 10,09 pC. und 0,050 Ir = 36,0 pC.

0,406 Grm. gaben 0,1226 Ir = 36,1 pC. und 0,502 $BaSO_4$ = 44,0 pC. $SO_3$.

Danach hat das Salz die Formel :

$$Ir_2 . 3NH_4 . 6SO_3 + 6HO = \left.\begin{matrix} 3\overset{''}{S}\overset{''}{O} \\ \overset{'''}{Ir} . 3NH_4 \end{matrix}\right\} O_6 + 3H_2O.$$

Nach dieser Formel soll es enthalten 36,26 pC. Ir; 43,94 pC. $SO_3$; 9,90 pC. HO.

Von den diesen Iridiumsalzen analogen Rhodiumverbindungen finden wir nur in der oben angeführten Arbeit von Claus das schwefligsaure Rhodiumsesquioxyd und das Doppelsalz mit schwefligsaurem Kali (fälschlich in der Originalabhandlung und daraus an allen anderen Orten als Ver-

bindung von schwefligsaurem Rhodiumsesquioxyd mit schwefelsaurem Kali angegeben). Diese Salze sind nicht nur in ihrer Form und ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrem ganzen Verhalten einander sehr ähnlich; in diesen Verbindungen geht also das Iridium ganz mit dem Rhodium, und mit Recht hat Claus immer auf die grofse Aehnlichkeit beider Metalle hingewiesen. Bei der Eintheilung der Platinmetalle stellt aber Claus das Iridium auch neben das Platin, und wie in vielen anderen Verbindungen, so finden wir dieses Verhältnifs auch in den schwefligsauren Salzen ausgesprochen. Dem schon früher von Claus beschriebenen schwefligsauren Iridiumoxydulsalz wenigstens ähnliche Verbindungen finden wir in der Arbeit von Litton und Schnedermann *), und es ist daher, glaube ich, kein Grund vorhanden, an der Existenz von Combinationen der schwefligen Säure mit Iridiumoxydul zu zweifeln. Gewifs wird Claus, wenn er noch zur Wiederholung seiner Arbeit gekommen ist, die früher von ihm gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden haben.

Directe Versuche, die ich angestellt habe, machen aber auch die Existenz einer Combination von schwefliger Säure mit Platinoxyd wahrscheinlich.

Platinchlorid wurde mit kohlensaurem Natron eingedampft und der trockene Rückstand zuerst mit Wasser, nachher mit Essigsäure gewaschen, bis alles Natron entfernt war. Das so erhaltene Platinoxydhydrat wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit war das Oxyd alles gelöst mit dunkelbraunrother Farbe, die aber allmälig heller wurde, so dafs zuletzt eine ganz farblose Lösung resultirte. Ich glaubte da dieselbe Lösung bekommen zu haben, wie sie Litton und Schnedermann erhielten.

*) Diese Annalen XLII, 316.

beim Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem Platinoxydul suspendirt war. Um mich davon zu überzeugen, neutralisirte ich die Lösung mit kohlensaurem Kali, bekam dadurch aber nicht, wie jene, einen weifsen, sondern einen gelben krystallinischen Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat der Körper ganz die schöne gelbe Farbe des Kalium-Platinchlorids. Die Verbindung enthält Wasser, Platin, Kalium und schweflige Säure. In Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung scheidet aber beim Eindampfen das Salz wieder pulverförmig ab. Die Analyse ergab noch keine constante Zusammensetzung, offenbar hatte ich es noch mit unreiner Substanz zu thun. Aber aus dem Verhalten des Körpers gegen Salzsäure läfst sich mit gröfster Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs das Platin in der Verbindung als Platinoxyd enthalten ist. In Salzsäure löst sich die Verbindung nämlich sehr leicht auf mit gelber Farbe unter Entwickelung von schwefliger Säure. Dampft man diese Lösung ein, so hinterläfst sie gelbe Krystalle von Kalium-Platinchlorid, rothe Nadeln von Kalium-Platinchlorür und farbloses Chlorkalium. Da nun die freiwerdende schweflige Säure leicht reducirend wirken kann, eine Oxydation aber jedenfalls verhütet, so mufs die dem Platinchlorid entsprechende Platinoxydstufe schon in der ursprünglichen Substanz in Verbindung mit schwefliger Säure gewesen sein. Ob neben diesem schwefligsauren Platinoxyd dann auch noch ein Platinoxydulsalz vorhanden ist, oder ob das Chlorür erst durch Reduction durch die schweflige Säure entsteht, das wird ein näheres Studium dieser nicht uninteressanten Verbindung ergeben.

Carlsruhe, Ende Juni 1865.

# Bemerkungen und kleiner Beitrag zur Kenntnifs des Wasserstoffhyperoxyds;

von *C. Hoffmann*,
Lehrer an der Prov.-Gew.-Schule in Schweidnitz.

Bekanntlich erklärt Schönbein die Bildung des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds bei der Electrolyse des Wassers durch die Annahme, der gewöhnliche in Wasser befindliche Sauerstoff zerfalle in entgegengesetzt polarisirte Hälften, in $\overset{\circ}{\ominus}$ und $\overset{\circ}{\oplus}$. Der gröfste Theil der entstandenen gegensätzlichen Sauerstoffmodificationen verbinde sich aber in Folge dieses Gegensatzes, welchen man mit Schönbein und Meifsner vortheilhaft als einen electrischen ansehen kann, sofort wieder zu gewöhnlichem, inactivem Sauerstoff, und nur ein Theil des Ozons und des Antozons entgehe der Wiedervereinigung zu gewöhnlichem Sauerstoff. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dafs Substanzen wie Chromsäure, Uebermangansäure u. a., welche das Wasserstoffhyperoxyd zerstören, die Ozonmenge vermehren. Ferner läfst sich auch die Erscheinung, dafs durch Electrolyse von kalihaltigem Wasser kein Ozon entsteht, mit Recht für Schönbein's Hypothese anführen. Denn da alkalische Lösungen dem Bestehen von Wasserstoffhyperoxyd nicht günstig sind, so wird in demselben Mafse, wie das Antozon aus seiner Verbindung mit Wasser, als Wasserstoffhyperoxyd, heraustritt, sich dasselbe mit dem Ozon zu gewöhnlichem Sauerstoff vereinigen müssen. Einen gewichtigen Einwand gegen Schönbein's Theorie über das auf electrolytischem Wege entstehende Ozon und $HO_2$ macht Wiedemann, der auf Grund der Beobachtung von Meidinger, dafs die im $HO_2$ enthaltene Menge activen Sauerstoffs der des Ozons nicht äquivalent, sondern gröfser sei, bemerkt, dafs Schönbein's

Theorie nur dann aufrecht zu erhalten sei, wenn nachzuweisen ist, dafs aus irgend einem Grunde das Ozon theilweise wieder inactiv werde. Bekanntlich wird aber dasselbe durch Anwendung von Wärme seiner hervorragenden Eigenschaften beraubt, also inactiv. Dies wird in höherem Mafse bei dem unverbundenen Ozon der Fall sein, als bei dem an das Wasser, besonders bei Gegenwart einer Säure, ziemlich fest gebundenen Antozon. Soret*) hat Wasser electrolysirt mit der Vorsicht, dafs die auf dem Durchgang des Stroms beruhende Erwärmung möglichst vermieden wird, und dadurch Ozonmengen erhalten, die gröfser waren, als die bis dahin beobachteten. Allerdings folgt hieraus noch nicht die Aequivalenz des im $HO_2$ enthaltenen und des freien activen Sauerstoffs, dieselbe ist durch weitere Versuche erst festzustellen, jedenfalls aber wird die Möglichkeit derselben dadurch wahrscheinlich gemacht. — Bei dem aufserordentlichen Interesse, welches die Untersuchungen Schönbein's über den activen Sauerstoff und namentlich über die gegensätzlichen Zustände desselben allgemein hervorgerufen, hat wohl jeder Chemiker Schönbein's Versuche wiederholt. Dem Lehrer der Chemie wird es aber zur Pflicht, bei der hohen wissenschaftlichen Bedeutung des Ozons und seiner beiden Gegensätze, als auch in Anbetracht der Wirkungen desselben im Haushalt der Natur, bei chemisch-technischen Processen, wie z. B. in der Bleicherei, Essigfabrikation u. s. w., seinen Zuhörern die Wirkungen und Eigenschaften des Ozons und Antozons, beziehentlich des wichtigsten Antozonids, des $HO_2$, vorzuführen. Die Darstellung des letzteren Körpers nach der Thénard'schen Methode hat ihre grofsen Schwierigkeiten, und nur sehr geübten Händen wird es bei Befolgung aller Vorsichtsmafsregeln gelingen, befriedigende Resultate

*) Diese Annal. CXXVII, 38.

zu erhalten. Brauchte man nur sehr verdünnte Lösungen desselben, so konnte man sich Schönbein's Methode der langsamen Oxydation der Metalle bei Gegenwart von Wasser bedienen. Man schüttelte amalgamirtes Zink mit Wasser und Luft und erhielt so eine wasserstoffhyperoxydhaltige Lösung, mit der man die wichtigsten Reactionen, wie z. B. die Bläuung von Jodkaliumstärke bei Gegenwart einer geringen Menge Eisenvitriol, die Entstehung eines blauen Niederschlags in einer neutralen Mischung von Kaliumeisencyanid und Eisenoxydlösung, die Entfärbung des übermangansauren Kali's in saurer Lösung, die Entfärbung des Indigo's bei Gegenwart einer Spur Eisenvitriol u. s. w. zeigen konnte. Obschon die mit destillirtem Wasser und Zink erhaltenen Lösungen nur $^1/_{48000}$ bis $^1/_{45000}$ an $HO_2$ enthalten, treten die erstgenannten Reactionen doch mit aufserordentlicher Schärfe hervor. Weniger gut gelingt mit so verdünnten Lösungen die Entfärbung des Indigo. Für letztere Reaction wende man zur Darstellung des $HO_2$ sehr schwach angesäuertes Wasser an, wodurch der Gehalt an $HO_2$ auf das achtfache *) vom vorigen gebracht werden kann. Eine Methode, welche in kurzer Zeit noch *bedeutend reichere* Lösungen von $HO_2$ liefert, wird in Nachstehendem angegeben werden. Indem ich die Schönbein'schen Angaben über die Entstehung von $HO_2$ bei der langsamen Oxydation der Metalle beim Nachexperimentiren in jeder Beziehung bestätigt fand, versuchte ich auch den Gehalt der Flüssigkeiten an $HO_2$ zu ermitteln. Schönbein geht bekanntlich von einer Normal-Wasserstoffhyperoxydlösung aus, deren Gehalt an $HO_2$ z. B. $^1/_{24000}$ beträgt. Wenn 20 Cubikcentimeter von dieser mit $SO_3$ schwach angesäuerten Flüssigkeit beispielsweise 24 Tropfen einer Normal-Permanganatlösung zu entfärben im Stande waren,

*) Pogg. Ann. CXII, 295.

so war der Gehalt an $HO_2$ eines durch Schütteln von Zinkamalgam mit Wasser und Luft erhaltenen Wassers, von welchem 20 CC. nur 8 Tropfen übermangansaures Kali zu entfärben vermochten, nur $^1/_{72000}$.

Nach zahlreichen Versuchen fand ich, dafs diese verdünnten $HO_x$-haltigen Lösungen mit hinreichender Genauigkeit auf jodometrischem Wege bestimmt werden können, wenn man, wie es in diesem Falle wohl gestattet sein dürfte, sich mit approximativen Zahlen begnügt und die weiter erörterten Vorsichtsmafsregeln nicht verabsäumt. Die durch Schütteln von amalgamirtem Zink mit Wasser und Luft erhaltenen $HO_2$ haltigen Flüssigkeiten wurden in eine Lösung reinen Jodkaliums gegossen, welche mit einigem Stärkekleister und sehr geringen Mengen Eisenvitriollösung vermischt war. Sämmtliche Proben bestätigten die Zweckmäfsigkeit dieser Reihenfolge der auf einander reagirenden Körper, auf welche Meifsner aufmerksam macht. Nach dem Zusatz dieser höchst verdünnten $HO_2$-Lösungen mufste stets einige Zeit gewartet werden (wenn das $HO_2$ völlig frei von Säure war circa 10 Minuten, enthielt dasselbe aber etwas Säure $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde), ehe sämmtliches $HO_2$ zur Wirkung gelangt war. Der Grund dafür ist in dem Umstande zu suchen, dafs die durch so aufserordentlich geringe Mengen Eisenvitriol eingeleitete Zersetzung des $HO_2$ nur allmälig erfolgt, besonders bei Gegenwart von Säure. Man sieht diefs sehr deutlich an der vom Röthlichblauen bis zum reinsten Blau fortschreitenden Farbenveränderung. Läfst man der Einwirkung der vorerwähnten Körper nicht die genügende Dauer, so erscheint, nachdem man durch unterschwefligsaures Natron farblos titrirt hat, nach kurzer Zeit die blaue Jodstärke wieder. Folgende Formeln geben ein Bild über die die Farbenveränderungen bedingenden Vorgänge :

1) $J + 2(NaO + S_2O_2) = NaJ + NaO + S_4O_5$.

2) $NaJ + HO_2 = NaO + HO + J$.

Dafs die eintretende Zersetzung des KJ bei all diesen Versuchen, auch wenn das mit Zink und Luft geschüttelte Wasser schwach sauer ist, zunächst nur von $HO_2$ und nicht von der sehr verdünnten Säure herrührt, ergaben vielfach angestellte directe Versuche. Bei den Verdünnungen der Säure, mit denen experimentirt wurde, zersetzte die Säure allein das KJ immer erst nach *viel* längerer Zeit, erst nach Stunden.

100 Grm. $HO_2$-Lösung, erhalten durch Schütteln von amalgamirtem Zink und sehr schwach angesäuertem Wasser, schieden aus der mit sehr wenig Eisenvitriol versetzten Lösung von KJ 0,019 Grm. Jod ab, entsprechend 0,0025 Grm. $HO_2$. Die Flüssigkeit enthielt also $^1/_{40000}$ an $HO_2$.

Bei einem anderen Versuche schieden 150 Grm. $HO_2$-haltiges Wasser, welches auf dieselbe Weise wie beim vorigen Versuch, nur durch etwas länger andauerndes Schütteln dargestellt worden war, 0,02219 Grm. Jod ab, entsprechend 0,00297 Grm. $HO_2$. Der $HO_2$-Gehalt der Flüssigkeit betrug demnach $^1/_{25000}$.

So wurde eine grofse Anzahl derartiger Bestimmungen gemacht, die mehr oder weniger genau mit den Schönbein'schen Angaben übereinstimmten, zu denselben wenigstens durchaus nicht im Widerspruch stehen. Die auf jodometrischem Wege, sowie auch die mittelst übermangansauren Kali's gemachten Bestimmungen ergaben stets nur einen sehr geringen $HO_2$-Gehalt eines Wassers, das mit Zink und Luft geschüttelt worden war. Die Methode, den Gehalt eines mit $SO_3$ angesäuerten Wassers an $HO_2$ durch verdünnte Kalipermanganatlösung zu bestimmen, ist nach meinen Versuchen noch empfehlenswerther, als die vorige, aber nicht anwendbar, wenn die $HO_2$-haltige Lösung, wie diefs bei der einen

bald zu erwähnenden Darstellungsmethode der Fall ist, eine organische Säure, etwa Weinsäure, enthält.

Es ist, wie sich das aus Allem ergiebt, was man über das Verhalten des $HO_2$ zu Ozoniden weifs, anzunehmen, dafs bei Gegenwart von Säure 5 Aeq. $HO_2$ 1 Aeq. $Mn_2O_7$ zu 2 Aeq. MnO reduciren :

$$5(HO+\oplus)+(Mn_2O_2+5\ominus)+2SO_3=2(MnO+SO_3)+10O$$

Der Titer der Kalipermanganatlösung war so gestellt, dafs 15 CC. durch 0,1 Grm. Fe oder 0,128 Grm. FeO entfärbt wurden. 1 CC. Permanganatlösung entsprach also 0,0085 Grm. FeO oder 0,002 Grm. $HO_2$. Mit dieser Lösung wurde der Gehalt des $HO_2$ in Flüssigkeiten, die nach folgender Methode bereitet wurden, ermittelt. Schönbein fand *), dafs die Antozonide des Kaliums, Natriums u. s. w., mit Wasser behandelt, nicht blofs O entwickeln, sondern dafs die alkalische Lösung auch $HO_2$ enthalte. Der Gedanke liegt wohl nahe, durch Entfernen des Alkali's den Gehalt an $HO_2$ anzureichern. — Stellt man sich durch Verbrennen von Kalium, indem man dasselbe in einem Porcellantiegel schmelzt und alsdann auf die geschmolzene Masse mittelst eines Gebläses einen Luftstrom leitet, eine an $KO_3$ reiche, gelblichgrüne Masse dar, welche man in kleinen Portionen in ziemlich concentrirte Kieselflufssäure einträgt, so entwickelt sich allerdings ziemlich viel O, während sich Kieselfluorkalium bald und gut absetzt. Die Flüssigkeit, welche man vortheilhaft durch einen geringen Ueberschufs der angewandten Kieselflufssäure sauer läfst, ist bedeutend reicher an $HO_2$, als die durch langsame Oxydation der Metalle erhaltene. 25 Grm. $HO_2$ haltige Lösung, in vorstehender Weise erhalten und mit verdünnter $SO_3$ versetzt, erforderten 17 CC. Permanganatlösung, entsprechend 0,034 Grm. $HO_2$. Der $HO_2$-

*) Pogg. Ann. CVI, 314.

Gehalt der Flüssigkeit betrug demnach $^1/_{735}$. — Kühlt man die Kieselflufssäure gut ab, z. B. durch ein Gemisch von roher Salzsäure und Glaubersalz, so steigt der Gehalt an $HO_2$ leicht auf das Doppelte und darüber. 25 Grm. $HO_2$-haltige Flüssigkeit in angedeuteter Weise dargestellt, entfärbten 35 CC. übermangansaures Kali, entsprechend 0,07 Grm. $HO_2$. Der Gehalt an $HO_2$ betrug hiernach $^1/_{357}$. — Durch Eintragen von $KO_3$ in Weinsäure erhält man ebenfalls verhältnifsmäfsig recht reiche Lösungen an $HO_2$, deren Gehalt aber, der freien Weinsäure wegen, nicht durch Uebermangansäure, sondern auf jodometrischem Wege zu bestimmen ist.

Das vorstehende Verfahren, reine und verhältnifsmäfsig concentrirte $HO_2$-haltige Flüssigkeiten darzustellen, dürfte sich, wegen der Leichtigkeit und Schnelligkeit der Darstellung, besonders für Vorlesungsversuche, vielleicht auch für andere Zwecke empfehlen.

---

## Ueber die Einwirkung der Jodsäure auf einige organische Verbindungen;

von Dr. *Hermann Peltzer*.

Zu den folgenden Versuchen über die Einwirkung der Jodsäure auf organische Verbindungen wurde ich durch eine Reaction der Chlorsäure auf Benzol veranlafst. Letztere wollte ich mit Salpetersäure als Oxydationsmittel des Benzols anwenden, und zwar in der Art, dafs ich Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht im Verhältnifs von 2 Aequivalenten auf 1 Aequivalent chlorsaures Kalium und mehr denn 1 Aeq. Benzol bei Gegenwart von salpetersaurem Silber einwirken

liefs. Die Reaction tritt bald beim Umschütteln ein und wird anfangs sehr heftig : reichliche Gasentwickelung und starke Temperaturerhöhung findet statt, so dafs Abkühlung nöthig ist. Chlorsilber scheidet sich hierbei zwar ab, aber es wird nicht alles Chlor vom Silber gebunden, sondern das Chlor tritt mit dem Benzol in Wechselwirkung, ja die Gegenwart des Silbers ist sogar überflüssig oder schädlich, da ohne Silber die Reaction auf gleiche Art verläuft und dasselbe Product entsteht. Es ist dieses ein bräunlich gefärbtes Oel, welches fast dasselbe spec. Gewicht wie Wasser hat, und gewürzhaft, bald aber unangenehm reizend riecht. Zur Reindarstellung wurde es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade im trockenen Kohlensäurestrom vom restirenden Benzol befreit. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren; das Thermometer steigt plötzlich über 250° C. und es destillirt unter Zersetzung der Substanz eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit über, im Rückstande bleibt kohlige Substanz.

Die Analyse führte zu der Formel :

$$C_{12}H_{10}NO_2Cl = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot Cl \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{matrix}\right\}.$$

Bei dieser Reaction liefs sich kein intermediäres Oxydationsproduct nachweisen; die Chlorsäure hat hier also, wenn man von der gleichzeitigen Einwirkung der Salpetersäure absieht, chlorirend gewirkt und ihr Sauerstoff verbrennt einen Theil der Substanz zu den letzten Oxydationsproducten, zu Kohlensäure und Wasser. Die Reaction erfolgt nach dem Schema :

$$C_nH_m + ClO_3H = C_nH_{m-1}Cl + H_2O + O_2.$$

Es lag die Vermuthung nahe, dafs die Jodsäure eben so einwirken müsse und dafs so die Bildung vieler bis jetzt noch nicht darstellbarer Jodverbindungen ermöglicht werde, und zwar diefs um so mehr, weil das Auftreten von redu-

cirend wirkendem Jodwasserstoff durch den freiwerdenden Sauerstoff verhindert werden mufs. In der That verläuft bei der Jodsäure die Reaction ebenfalls wesentlich nach dem Schema :

$$C_nH_m + JO_3H = C_nH_{m-1}J + H_2O + O_2;$$

der freiwerdende Sauerstoff wirft sich auf einen Theil der Substanz und verwandelt diesen, ohne Bildung intermediärer Oxydationsproducte, in Kohlensäure und Wasser. Würde sich vorübergehend Jodwasserstoff bilden, so müfste dieser nach folgender Gleichung zersetzt werden :

$$(JO_3H)_4 + (C_nH_m)_2 = (C_nH_{m-1}J)_2 + (JH)_2 + (H_2O)_2 + O_{10}$$
$$= (C_nH_{m-1}J)_2 + J_2 + 8\,(H_2O) + O_2.$$

Ich gehe jetzt zu einer nur *vorläufigen* Mittheilung und kurzen Beschreibung meiner noch *unvollständigen* Versuche über *).

Das durch Einwirkung der Chlorsäure und Salpetersäure auf Benzol entstehende Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NO_2Cl$ wird durch Alkalien, kohlensaure Alkalien, Barythydrat leicht zersetzt, jedoch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, ein reines Zersetzungsproduct auf diesem Wege zu erhalten; die Analysen gaben mir keine befriedigenden Resultate; es ist auch noch Stickstoff vorhanden, ob als Verunreinigung, lasse ich dahin gestellt; eine Bestimmung gab nur 1,9 pC. N. Die Einwirkung scheint übrigens sehr weit zu gehen. Wenn man die ursprüngliche Substanz in weingeistiger Lösung mit Barytwasser digerirt, so entsteht neben Chlorbaryum eine braune Fällung, eine Barytverbin-

*) Ich thue dieses nur nothgedrungen, weil ich durch mündliche Mittheilung zufällig erfahren habe, dafs Prof. Kekulé denselben Gegenstand bearbeitet und auf ähnliche Weise Jodphenyl dargestellt hat. Die Publication desselben ist mir unbekannt, da ich mir *die Berichte der Academie in Brüssel*, worin sie enthalten ist, noch nicht habe verschaffen können.

dung, die theilweise gelöst ist. Durch Fällung des überschüssigen Baryts aus der Lösung mit Kohlensäure, des gebundenen Baryts mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether wird eine braune syrupartige Masse ausgezogen, die eigenthümlich riecht und nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle absetzt. Sie giebt keine Reaction auf Phenylalkohol (z. B. die violette Färbung des ätherschwefelsauren Salzes mit Eisenchlorid). Dieselbe syrupartige Masse erhält man durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung, in beiden Fällen aber ist die Ausbeute gering. Eben so wenig wie die Analyse dieser Substanz gab mir die Analyse der Verbindung, die durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus ihr entsteht, ein bestimmtes Resultat. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure und nach der Digestion dieser Lösung auf dem Wasserbade, Erkalten, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Calcium oder Baryum erhält man in Lösung ein Calcium- oder Baryumsalz, die nach dem Eindampfen der Lösung als braune, getrocknet spröde, aber rasch zerfliefsliche Salze zurückbleiben.

Es scheint sich hier eine interessante Verbindung zu bilden, deren Untersuchung in Folge der geringen Ausbeute und der schwierigen Reindarstellung mit Hindernissen zu kämpfen hat, die ich aber noch zu überwinden hoffe; allem Anschein nach bilden sich nämlich wasserstoffreichere Körper.

Andere Derivate aus der primären Verbindung darzustellen habe ich mit eben so wenigem Erfolge versucht, so z. B. mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Natrium; mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Silber; oder essigsaurem Blei im Kolben und im zugeschmolzenen Rohr; endlich durch Reduction mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

*Jodsäure und Benzol.* — Die Jodsäure habe ich anfangs direct als freie Säure angewandt, denselben Dienst leistet

aber ein jodsaures Salz, das durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das jodsaure Salz stellt man sich am Besten dar, indem man chlorsaures Kalium mit Jod, ziemlich viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure zusammenbringt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction beruht im Wesentlichen auf der Deplacirung des Chlors durch Jod; als bestes Verhältnifs nimmt man nahezu gleiche Gewichtstheile Jod und chlorsaures Kalium (etwa 42 : 40); man verdampft zur Trockne, erhitzt wieder mit Wasser und erhält dann durch Einengen und Erkalten der Flüssigkeit die gröfste Menge des (neutralen und sauren) jodsauren Salzes krystallinisch abgeschieden.

Diese kann man nochmals umkrystallisiren und trocknet sie dann scharf.

*Jodphenyl*, $C_6H_5J$, entsteht durch längeres Erhitzen von Benzol mit Jodsäure oder einer Mischung von jodsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, bis in demselben kein Druck mehr entsteht (Verhältnifs : 1 Gewichtstheil Benzol und 2 Gewichtstheile Jodsäurehydrat: oder 1 Benzol und 2,5 jodsaures Salz mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure). Das beim Aufblasen des Rohres entweichende Gas ist Kohlensäure.

Das entstandene rothe Oel wird mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, von diesem durch Destillation im Wasserbade befreit und getrocknet. Es ist ein gelblich-weifses, aber bald sich röthlich färbendes Oel, viel schwerer wie Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol und nicht ganz unlöslich in Wasser, dem es seinen eigenthümlichen Geruch mittheilt. Den Siedepunkt habe ich noch nicht genau bestimmt; bei einem vorläufigen Versuche destillirte es unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von kohliger Materie; das Thermometer stieg rasch bis gegen 200° C. Nach den Angaben von

Schützenberger, welcher das Jodphenyl zuerst durch Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natrium dargestellt hat (Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1861, S. 349 und für 1862, S. 251), liegt der Siedepunkt bei 185° C. und die gefundene Dampfdichte ist 7,36.

Das Jodphenyl wird von Kalihydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht angegriffen; Natriumamalgam regenerirt aus ihm Benzol; Essigsäurehydrat (in welchem sich Jodphenyl löst) und essigsaures Natrium wirken auch im zugeschmolzenen Rohr nur schwierig ein; auch mit Cyansilber geht die Bildung des Cyanphenyls nur langsam vor sich; es entsteht ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel, das mit Kalihydrat erhitzt unter Ammoniakentwickelung *Benzoësäure* liefert.

Bei der Darstellung des Jodphenyls entsteht auch eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers; unter dem Mikroscop zeigen sich garben- und büschelförmig vereinigte breite Nadeln; es ist dieses vielleicht der in der oben citirten Abhandlung als $C_6H_4J_2$ angegebene Körper.

*Naphtalin und Jodsäure.* — Die Reaction geht ziemlich leicht bei mäfsigem Erhitzen vor sich; es bildet sich eine schwere dicke braune Flüssigkeit und ziemlich viel Kohlensäure. Ein Ueberschufs an Jodsäure ist zur vollständigen Umänderung des Naphtalins nöthig, da sich dieses sonst nicht leicht entfernen läfst. Das Product wird am Besten mit kohlensaurem Natrium und mit Wasser gewaschen, und zuletzt vom Wasser durch Auflösen in Aether und Abheben getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine schwere braune, nach Jod und Naphtalin riechende Flüssigkeit, die der Analyse zufolge gröfstentheils aus *Jodnaphtyl*, $C_{10}H_7J$, zu bestehen scheint und nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Kali zu einer syrupartigen Masse wird,

falls sie nicht ganz rein ist; ihre vollständige Reinigung ist mir einstweilen noch nicht gelungen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge, Zusatz von Wasser und Salzsäure (zur Zersetzung der Kaliumverbindung des Alkohols) und Extraction mit Aether erhält man kleine, helle Krystallblättchen, die allmälig aus dem unreinen Auszuge krystallisiren und wohl mit der von Griefs als Naphtylalkohol $C_{10}H_8O$ angesprochenen Substanz identisch sind. Griefs hat dieselbe aus der aus salpetersaurem Naphtalidin und salpetriger Säure resultirenden Verbindung Salpetersäure-Diazonaphtal ($C_{10}H_6N_2 . NHO_3$) durch Zersetzung mit kochendem Wasser erhalten (Chem. Centralblatt, 1863, S. 126).

Anstatt die Einwirkung der Jodsäure bei erhöhter Temperatur im zugeschmolzenen Rohr vor sich gehen zu lassen, kann man sich der concentrirten Schwefelsäure zur Zersetzung des jodsauren Salzes bedienen und die Reaction im Kolben vornehmen. Sie verläuft bei zweckmäfsiger Verdünnung der Schwefelsäure (1 Thl. Wasser, 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure) so ruhig und allmälig, dafs man bei fortwährendem Umschütteln mitunter gelinde erwärmen mufs. Aus 1 Gewichtstheil Naphtalin und 2 Gewichtstheilen jodsaurem Salz mit viel Schwefelsäure erhält man ein naphtalinfreies und ziemlich reines Jodid, das nur etwas Jod gelöst hat und leicht zurückbehält. Jodphenyl läfst sich eben so darstellen; ja dieser bequemere Weg dürfte überhaupt zu einer ergiebigeren und reineren Darstellung der Jodide führen.

*Benzoësäure und Jodsäure.* — Auf Benzoësäure wirkt die Jodsäure eben so ein, wie auf die beiden Kohlenwasserstoffe; es bildet sich unter starker Kohlensäureentwickelung Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$. — Es ist diefs wohl die beste Methode ihrer Darstellung. Griefs hat sie zuerst erhalten durch Zersetzung des Azobenzalanins mit Jodwasserstoff, und ganz

kürzlich haben D. Kunze und H. Hübner (diese Annalen CXXXV, 106) sie einer weiteren Untersuchung unterworfen, von welcher ich in Folge dessen abgelassen habe. Mir scheint das wesentlichste Moment zu sein, dafs auf obige Weise die Jodbenzoësäure direct dargestellt werden kann.

Die Benzoësäure wird mit einem Ueberschufs von jodsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (wenigstens 1 Theil Benzoësäure auf 2 Thle. jodsaures Salz) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, bis kein Druck mehr entsteht (hierzu ist längere Zeit erforderlich; der Druck ist anfangs sehr stark). Die gebildete zusammengebackene gelbliche und rothe Masse wascht man mit Wasser und etwas schwefliger Säure ab, kocht darauf kurz mit Wasser und giefst dieses noch ziemlich warm ab. Darauf wird der Rückstand mit ganz verdünntem Alkohol ausgewaschen und mit kohlensaurem Baryum auf dem Wasserbade digerirt, die ganz heifse Lösung abfiltrirt und die erste Krystallisation zur Reindarstellung der Säure benutzt, welche aus der Lösung des Salzes in heifsem Wasser durch Salzsäure in feinen, weifsen, äufserst leichten Krystallen gefällt wird und beim Erkalten sich fast vollständig ausscheidet. Diese Methode ist freilich umständlich und mit Verlust verbunden; ich habe sie auch nur befolgt, weil ich sicher gehen und ganz reine Säure zur Analyse darstellen wollte.

Die Analyse des Barytsalzes entsprach der Formel: $C_7H_4J\Theta\Big\}_{Ba}\Theta + 2\,H_2\Theta$, und nach der Jodbestimmung ist die freie Säure dem entsprechend zusammengesetzt: $C_7H_4J\Theta\Big\}_{H}\Theta$.

Die Eigenschaften der freien Säure, so weit ich sie untersucht habe, stimmen mit den in der oben citirten Abhandlung angegebenen überein; ich gebe nur als Ergänzung an, dafs sie sich unter dem Mikroscop als aus warzenförmig ver-

einigten Nädelchen bestehend zeigt; das Baryumsalz stellt kleine glänzende Krystallnadeln dar und das Ammoniumsalz büschelförmig vereinigte platte Nädelchen. Das Ammoniumsalz giebt folgende Reactionen:

Mit salpetersaurem Silber entsteht ein schwerer weifser körniger Niederschlag, der in kochendem Wasser etwas löslich ist; mit essigsaurem Blei ein weifser, beim Kochen leicht löslicher Niederschlag; mit Sublimatlösung entsteht ebenfalls eine weifse, mit Kupfervitriol eine bläuliche Fällung. Der Niederschlag mit Eisenchlorid ist weifslich, mit einem Stich in's Gelbliche und wird beim Erhitzen braun; er könnte vielleicht zur Unterscheidung der Jodbenzoësäure von der Benzoësäure dienen.

Versuche über die Einwirkung der Jodsäure auf Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, habe ich auch begonnen; die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und bei mäfsigem Erwärmen bildet sich ein dunkel gefärbtes jodhaltiges Oel und Harz.

Aufserhalb der s. g. aromatischen Gruppe stehende Körper werden wahrscheinlich auf andere Weise angegriffen; ich wollte diefs zunächst bei der Weinsäure und dem Glycerin untersuchen. Würde aus Glycerin ein Substitutionsproduct entstehen, $\left.\begin{matrix}C_3H_4J\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, so wäre vielleicht eine bequeme Methode zur Darstellung der interessanten, von Carius neuerdings (diese Annalen CXXXIV, 71) dargestellten zuckerähnlichen Körper gefunden worden. Die Zersetzung scheint aber anders zu verlaufen. Es bildet sich unter reichlicher Jodabscheidung eine geringe Menge einer leichten jodhaltigen Flüssigkeit und eine stark sauer reagirende Säure; ob diese nun Glycerinsäure ist oder eine andere, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius, 15. August 1865.

# Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

*Siliciummethyl.* — Die Darstellung des Siliciummethyls ist schwieriger als die des Siliciumäthyls; doch sind wir nach einigen Versuchen dahin gelangt, die erstere Verbindung in genügender Menge zu erhalten. Wir haben zuerst versucht, sie durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf Quecksilbermethyl darzustellen. Nachdem wir beide Flüssigkeiten zusammen in geschlossenem Gefäfse mehrere Stunden auf 180 bis 200° erhitzt hatten, sahen wir im Innern der Röhre Krystallblättchen sich abscheiden, die leicht als Quecksilbermethyl-Chlorür zu erkennen waren. Durch Destillation des flüssigen Theiles des Inhalts der Röhre mit Kali, Behufs der Zerstörung des überschüssigen Chlorsiliciums, isolirten wir unangegriffen gebliebenes Quecksilbermethyl und eine kleine Menge einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die uns die Eigenschaften des Siliciummethyls zu besitzen schien.

Da dieser Versuch immerhin zeigte, dafs die Einwirkung des Chlorsiliciums auf das Quecksilbermethyl nur schwierig vollständig zu erhalten ist, versuchten wir, die erstere Chlorverbindung auf Zinkmethyl einwirken zu lassen. Zu diesem Ende wandelten wir einen Theil des uns übrig bleibenden Quecksilbermethyls zu Zinkmethyl um, und erhitzten das Product mit der entsprechenden Menge Chlorsilicium während einiger Stunden auf etwa 200°. Die Einwirkung beginnt erst bei 180°, und um sie vollständig sein zu lassen mufs man die Temperatur während einiger Zeit auf 200° erhalten. Die

*) Bulletin de la Société chimique de Paris 1865, III, 356.

Röhre enthält dann Chlorzink als weifses Pulver, und durch Destillation und Behandlung mit Kalilösung kann man eine gewisse Menge derselben flüchtigen Flüssigkeit isoliren, deren wir bereits erwähnten.

Die Darstellung des Zinkmethyls mittelst Quecksilbermethyl ist lang und mühsam. Wir haben defshalb versucht, das Zinkmethyl direct durch Einwirkung des Jodmethyls auf Zink darzustellen, wie diefs Butlerow bereits in kleinerem Mafsstab gethan hat. Wir haben in dem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit einem Ueberschufs von Zinkdrehspähnen auf 120° erhitzt; dabei wurde dafür Sorge getragen, dafs der Apparat von Zeit zu Zeit, nachdem er vorher gut erkaltet war, geöffnet wurde, um die Gase ausströmen zu lassen *). Wir haben durch Destillation des Inhalts des Digestors nicht ganz reines Zinkmethyl erhalten, sondern dasselbe enthielt noch eine kleine Menge Jodmethyl. Diese Flüssigkeit wurde in den Digestor mit Zink und Chlorsilicium eingeschlossen, was ohne Uebelstand geschehen konnte, denn wir hatten uns vorher davon überzeugt, dafs das Chlorsilicium, selbst in der Hitze, auf Zink wie auch auf Natrium nicht einwirkt.

Nachdem der Apparat 12 Stunden lang auf etwa 120° erhitzt worden war, um das Jodmethyl vollends zu Zinkmethyl umzuwandeln, und dann während 10 Stunden auf 200°, erkalteten wir ihn mittelst Eis bevor wir ihn öffneten, um die

*) Es ist gut, diese Gase anzuzünden, oder wenigstens das Einathmen derselben zu vermeiden, denn sie scheinen sehr giftig zu sein. Sie haben auf den einen von uns viel stärker eingewirkt als das Quecksilbermethyl, mit welchem letzteren Körper wir ziemlich lange Zeit und in ziemlich beträchtlichen Quantitäten ohne Unannehmlichkeiten gearbeitet haben. Ein trauriges Ereignifs hat indessen in der letzten Zeit bewiesen, dafs auch er keineswegs unschädlich ist.

Gase herauszulassen; dann destillirten wir, wobei die Producte in auch mit Eis abgekühlten Vorlagen verdichtet wurden, behandelten mit Kalilösung und destillirten abermals. Wir wollen noch bemerken, dafs es wichtig ist, das Chlorsilicium und das Zinkmethyl möglichst in äquivalenten Mengen anzuwenden; ein erheblicher Ueberschufs des einen oder des anderen Körpers würde, indem er lebhaft auf die Kalilösung einwirkt, einen grofsen Theil des flüchtigen Productes verlieren lassen.

So haben wir schliefslich eine klare Flüssigkeit isolirt, die specifisch leichter ist als Wasser, bei 30 bis 31° siedet, und mit heller Flamme unter Verbreitung eines aus Kieselsäure bestehenden Rauches brennt. Die Analysen und die Dampfdichte derselben stimmen mit der Formel $Si(CH_3)_4$ des Siliciummethyls überein. Gefunden wurden 53,81 (diese Analyse war etwas zu rasch gegangen) und 54,47 pC. C und 13,63 und 13,46 pC. H; es berechnen sich 54,54 pC. C und 13,63 pC. H. Die Dampfdichte, nach Gay-Lussac's Verfahren bei 100° bestimmt, wurde zu 3,058 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume ($H_2$ = 2 Vol.) zu 3,045.

Wir haben versucht, das Silicium im Siliciummethyl nach einem Verfahren zu bestimmen, welches wir für die Analyse des Siliciumäthyls angewendet hatten und das darin besteht, die Verbindung in einer zugeschmolzenen Röhre mit rauchender Salpetersäure zu erhitzen, den aus Kieselsäure bestehenden Rückstand mit Kali zu behandeln, mit überschüssiger Salpetersäure einzudampfen, mit Wasser zu behandeln und die Kieselsäure auf einem Filter zu sammeln. Bei dem Siliciummethyl kam noch die Schwierigkeit hinzu, dafs es in ein Glaskügelchen eingeschlossen in die Röhre gebracht werden mufste, was für das, bei einer viel höheren Temperatur siedende Siliciumäthyl nicht nöthig war. Eine noch

bei nochmaliger Destillation zwischen 145 und 147° Uebergegangene gab das Material zu der oben unter III mitgetheilten Analyse ab. Wenn sich Kieselsäure-Methyläther, $Si(CH_3)_4O_4$, und die 1 und 3 At. Aethyl neben 3 und 1 At. Methyl enthaltenden Aetherarten bilden, wie diefs wahrscheinlich ist, können sie doch nur in viel geringerer Menge entstehen.

Die gleichzeitige Bildung einer beträchtlichen Menge einer sehr wenig flüchtigen und offenbar den Polykieselsäureäthern, über welche wir bereits Einiges angegeben haben *), entsprechenden Flüssigkeit liefs sich nur aus der Annahme erklären, dafs der angewendete Holzgeist, ungeachtet aller Behufs der Entwässerung dieses Körpers angewendeten Sorgfalt, doch noch etwas Wasser enthalten habe. Wir haben festgestellt, dafs sich bei der Reaction keine Spur Aethyloxyd noch Methyloxyd bildete. Wir haben ferner erkannt, dafs bei nochmaligem Erhitzen des Ueberschusses des schon einmal angewendeten Methylalkohols mit Kieselsäure-Aethyläther viel mehr gemischter Aether und eine geringere Menge von der weniger flüchtigen Flüssigkeit erhalten wurde. Es veranlafste uns diese Thatsache, der Entwässerung des Holzgeistes eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Wir haben erkannt, dafs oft wiederholte (8 bis 10) Destillationen dieses Körpers über Natrium und Natriummethylat nicht hinreichen, ihn vollständig zu entwässern; wahrscheinlich wird, wenn der Wassergehalt unter eine gewisse Grenze gesunken ist, das Natriummethylat nicht mehr durch die Flüssigkeit zersetzt. Besseren Erfolg gewährt die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure. Der 2- bis 3 mal über Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphorsäure destillirte Holzgeist beginnt bei 65,5° zu sieden, verliert den

*) Bulletin de la Société chimique 1863, V, 238.

ihm sonst gewöhnlichen unangenehmen Geruch, um einen an den des Aethylalkohols erinnernden anzunehmen, und bräunt sich dann nicht mehr in Berührung mit Natron. So gereinigt und entwässert giebt er bei der Einwirkung auf Kieselsäure-Aethyläther nur noch Spuren der Polykieselsäure-Verbindungen.

Diese Wahrnehmungen bezüglich der Schwierigkeit, den Holzgeist rein zu erhalten, liefsen uns vermuthen, dafs die Erfolglosigkeit der von Ebelmen und von uns angestellten Versuche, den Kieselsäure-Methyläther direct durch Einwirkung des Chlorsiliciums auf Methylalkohol zu gewinnen, auf der Unreinheit des angewendeten Methylalkohols beruht haben könne. Der folgende Versuch bewies uns die Richtigkeit dieser Vermuthung.

Der in der oben angegebenen Weise gereinigte und entwässerte Holzgeist verhält sich, wenn allmälig in einen Chlorsilicium enthaltenden Kolben gebracht, zu dem Chlorsilicium gerade so wie gewöhnlicher Alkohol; er bräunt sich nicht stärker als der letztere. Nach einer kleinen Zahl fractionirter Destillationen lassen sich leicht zwei Hauptproducte isoliren, ein bei 120 bis 122° und ein bei 201 bis 202,5° siedendes, deren ersteres sich fast ausschliefslich bildet, wenn der Holzgeist vollkommen entwässert war; das erstere Product ist der normale Kieselsäure-Methyläther, $Si(CH_3)_4O_4$, das andere die von der verdoppelten Kieselsäureformel sich ableitende Aetherart $Si_2(CH_3)_6O_7$.

Die bei unseren ersten Versuchen erhaltenen Producte waren noch nicht ganz rein und die Analyse wies für sie einen Ueberschufs im Kohlenstoffgehalt nach, was vermuthlich auf der Anwesenheit von einer kleinen Menge Alkohol in unserem Holzgeist beruhte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, haben wir reinen Methylalkohol aus oxalsaurem Methyl, das seinerseits mit grofser Sorgfalt gereinigt wurde

bereitet; die Reinheit dieses Methylalkohols wurde durch die Analyse constatirt. Nach dem Entwässern mittelst Natrium und wasserfreier Phosphorsäure bräunte sich dieser Holzgeist nicht mit Chlorsilicium, und er gab die bereits angegebenen Producte. Bei einer Operation, die mit Holzgeist ausgeführt wurde, welcher mit dem normalen Kieselsäure-Aether erhitzt gewesen war, ging die ganze Menge des Einwirkungsproductes zwischen 121 und 126° über.

Bei der Analyse ergab dieses Product 31,56 pC. C, 7,98 H und 18,52 Si; es enthielt noch 0,27 pC. Cl. Es wurde mit reinem Methylalkohol eine Stunde lang auf 180° erhitzt; das Product enthielt nach der Rectification keine Spur Chlor mehr, es ging zwischen 121 und 122° über und ergab 31,68 pC. C, 7,95 H und 18,57 Si. Nach der Formel $Si(CH_3)_4O_4$ berechnen sich 31,58 pC. C, 7,89 H und 18,42 Si.

Der *Kieselsäure-Methyläther* $Si(CH_3)_4O_4$ ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem ätherartigem Geruch. Er ergab (bei 190°) die Dampfdichte 5,380; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 5,264. Das specifische Gewicht ist bei 0° = 1,0589. Die Verbindung ist ziemlich löslich in Wasser; die Lösung bleibt klar und läfst erst nach einigen Wochen gallertartige Kieselsäure sich ausscheiden. Sie brennt unter Ausstofsung weifser Dämpfe. Durch Feuchtigkeit wird sie ziemlich rasch zersetzt, und wässeriger Methylalkohol wandelt sie zu condensirten Aethern um.

Die bereits erwähnte Verbindung $Si_2(CH_3)_6O_7$ (*disilicate hexaméthylique*) bildet sich bei der Darstellung des vorhergehenden normalen Aethers, wenn der angewendete Holzgeist schwach wasserhaltig ist. Auch durch Erhitzen des normalen Aethers mit Holzgeist, welcher die theoretisch nöthige Menge Wasser enthält, kann sie dargestellt werden. Sie siedet, wie bereits angegeben, bei 201 bis 202,5°. Sie

gleicht übrigens in ihren Eigenschaften sehr dem normalen Aether.

Sie ergab 28,04 pC. C, 6,95 H und 22,00 Si. Die bei der Dampfdichte-Bestimmung im Ballon zurückgebliebene Substanz ergab 27,80 pC. C und 6,99 H. Nach der Formel $Si_2(CH_3)_6O_7$ berechnen sich 27,90 pC. C, 6,97 H und 21,70 Si.

Das specifische Gewicht dieser Verbindung ist 1,1441 bei 0°. Die Dampfdichte wurde (bei 263°) zu 9,19 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 8,93.

Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, in bestimmter Weise andere condensirte Kieselsäure-Aether zu isoliren, obgleich wir viele Producte von höherem Siedepunkt und gröfserem Siliciumgehalt, als der der letztbesprochenen Verbindung, aufgesammelt und analysirt haben.

Nach den hier mitgetheilten Untersuchungen correspondiren die Methyl-Verbindungen des Siliciums ganz genau den Aethyl-Verbindungen.

Wir haben bei der Besprechung des Siliciummethyls die grofse Differenz der Siedepunkte dieser Verbindung und des Siliciumäthyls hervorgehoben. Für die Aether der Kieselsäure ist im Gegentheil die Siedepunktsdifferenz sehr klein; sie beträgt für den normalen Aethyl- und Methyläther nur 44°, oder nur 11° für je 1 $CH_2$. Die Differenz zwischen den Siedepunkten der Disilicate beträgt 33°, oder etwa 5° für je 1 $CH_2$. Körper, die sich so nahe stehen und so grofse Variationen zeigen, können nützlich sein für die Untersuchung der Gesetze, welchen die Siedepunkte der homologen Verbindungen folgen.

# Ueber die Umwandlung der inactiven Weinsäure zu Traubensäure;

von *V. Dessaignes* *).

Ich habe gezeigt, dafs eine kleine Menge inactiver Weinsäure entsteht, wenn man die gewöhnliche Weinsäure oder die Traubensäure längere Zeit der Einwirkung der Wärme aussetzt, oder wenn man sie längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure kochen läfst. Ist unter diesen Umständen die nur innerhalb enger Grenzen stattfindende Umwandlung diefs defshalb, weil die inactive Weinsäure selbst einer Umwandlung im entgegengesetzten Sinne unterliegt? Um hierüber zu entscheiden, habe ich bei 200° trockene inactive Weinsäure destillirt, bis etwa der dritte Theil der Säure flüchtige Producte gegeben hatte. Die übergegangene Flüssigkeit besteht vorzugsweise aus Brenztraubensäure. In dem Rückstand in der Retorte, welcher nur schwach gefärbt ist, bilden sich nach langer Zeit einige Krystalle, welche unverändert gebliebene inactive Weinsäure sind. Die Mutterlauge von diesen Krystallen, die ein dicker Syrup ist, wurde zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, und es wurden nun aus ihr, durch oft wiederholte Krystallisationen, zwei saure Salze erhalten: das eine, ein wenig lösliches Salz, bildete etwa den dritten Theil der Masse, und ich habe aus ihm Traubensäure abgeschieden, welche leicht von der gewöhnlichen Weinsäure zu unterscheiden ist; das andere, löslichere Salz war nur das saure Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure.

*) Bulletin de la société chimique de Paris (1865) III, 34.

Die inactive Weinsäure wandelt sich also unter denselben Umständen, unter welchen sie aus Traubensäure entsteht, in Traubensäure um, und kann somit indirect zu rechtsdrehender und zu linksdrehender Weinsäure gespalten werden. Ich habe mich auch davon überzeugt, dafs bei längerem Kochen der in Chlorwasserstoffsäure gelösten inactiven Weinsäure sie theilweise zu Traubensäure umgewandelt wird.

## Beiträge zur Kenntnifs der Glycolamidsäuren;

von *W. Heintz.*

Bei Gelegenheit der ersten Entdeckung der Glycolamidsäuren hatte ich die Behauptung aufgestellt *), dafs bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure in der Kochhitze neben Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure auch Glycolsäure entstehe, eine Angabe, die mir durch einen späteren Versuch **), bei welchem ich nach sehr anhaltendem Kochen der Mischung keine Spur Glycolsäure aufzufinden im Stande war, widerlegt zu sein schien, indem ich annahm, dafs in dem früheren Falle nur defshalb Glycolsäure mit aufgetreten sei, weil das Kochen vor Zersetzung der ganzen Menge der angewendeten Monochloressigsäure beendet und der unzersetzte Rest dieser Säure dann bei den weiteren Operationen in Glycolsäure umgewandelt worden sei.

*) Diese Annalen CXXII, 280 *.

**) Daselbst CXXIV, 298 *.

Neuerlich habe ich mich aber bei Gelegenheit der Prüfung der Methode zur Darstellung der Glycolamidsäuren, welche ich früher *) als wahrscheinlich die beste hingestellt hatte, überzeugt, dafs allerdings auch eine kleine Menge Glycolsäure bei jener Operation entsteht, von der ich mit Bestimmtheit behaupten zu können glaube, dafs sie wenigstens zum Theil der Monochloressigsäure ihren Ursprung verdankt.

Es fand sich nämlich in den Producten auch etwas Oxalsäure, doch war ihre Menge dem Anscheine nach viel geringer, als die der Glycolsäure, so dafs ich glaube, dafs wenn auch ein Theil dieser letzteren durch Zersetzung der die Monochloressigsäure verunreinigenden Dichloressigsäure entstanden ist, der gröfsere Theil doch der Monochloressigsäure entstammt.

Wird eine Lösung der Monochloressigsäure mit Ammoniak übersättigt und unter stetem Ersatz des verdunsteten Ammoniaks und Wassers gekocht, bis eine Probe der mit Silberlösung ausgefällten Flüssigkeit durch weiteres Kochen mit Ammoniak nach Entfernung des Silbers nicht von Neuem durch Silberlösung gefällt wird, so kann nach möglichstem Auskrystallisiren des Salmiaks durch Kochen mit Bleioxydhydrat und Wasser alles Ammoniak verjagt, die Triglycolamidsäure und die Glycolsäure, sowie das Chlor in nahezu unlösliche Verbindungen verwandelt werden, während die Diglycolamidsäure und das Glycocoll, erstere wenigstens, wenn man das Unlösliche nicht mit zu wenig heifsen Wassers auszieht, als Bleisalze in Lösung gehen.

Zur Scheidung der Glycolsäure und der Triglycolamidsäure habe ich die Methode sehr bequem gefunden, den Bleiniederschlag durch verdünnte Schwefelsäure kochend zu

*) Diese Annalen CXXIV, 301 *.

zersetzen, die überschüssige Schwefelsäure durch Barythydrat genau auszufällen und dann den Niederschlag so lange mit Wasser auszukochen, bis aus der Lösung beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirt. Durch weiteres Verdunsten der Lösungen erhält man noch mehr Triglycolamidsäure, die durch Umkrystallisiren unter Mitanwendung von etwas Schwefelwasserstoff zur Entfernung der letzten Spur schwefelsauren Blei's leicht vollständig rein erhalten werden kann. Ist die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volum abgedampft, so sättigt man sie mit Kalkhydrat, fällt mit Alkohol den glycolsauren Kalk *), wascht ihn mit Alkohol und krystallisirt ihn aus der wässerigen Lösung um.

Hat man den Bleiniederschlag nicht mit genügenden Mengen Wasser gewaschen, so ist in der Flüssigkeit auch Diglycolamidsäure vorhanden. Diese scheidet sich aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Triglycolamidsäure ausgesondert hat, erst, wenn sie syrupdick geworden ist, aus, und zwar in der Form des salzsauren Salzes, welche Verbindung ich bei dieser Gelegenheit aufgefunden habe. Das Nähere über diesen Korper weiter unten.

Zur Reindarstellung der Diglycolamidsäure und des Glycocolls habe ich die sie enthaltende Flüssigkeit nach Entfernung des Blei's durch Schwefelwasserstoff mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd zur Trockne gebracht und den Rückstand, der aus diglycolamidsaurem Zink besteht, mit Wasser ausgezogen.

Die wässerige Lösung setzt beim Eindunsten noch etwas diglycolamidsaures Zink ab, das zu dem erst erhaltenen Niederschlage hinzugethan werden kann.

---

*) Eine Probe des bei diesem Versuch gewonnenen lufttrockenen glycolsauren Kalks verlor bei 150° C. getrocknet 28,68 pC. Wasser und die so getrocknete Substanz hinterliefs 29,24 pC. Kalk. Die Theorie verlangt 27,5 pC. Wasser und 29,47 pC. Kalk.

Zur Zersetzung dieses Niederschlages ist die Methode, durch Salzsäure und Alkohol die Diglycolamidsäure zu scheiden, unbrauchbar, da der Niederschlag viel Zink enthält. Es gelingt aber sehr leicht, alles Zink durch Schwefelwasserstoff in Schwefelzink zu verwandeln, während die Diglycolamidsäure in Lösung geht, die dann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann.

Aus der das Glycocoll enthaltenden Flüssigkeit kann ebenfalls leicht durch Schwefelwasserstoff das Zink entfernt werden, und man erhält durch Zusatz von Alkohol zu dem mit etwas Ammoniak neutralisirten Filtrat eine reichliche Krystallisation von Glycocoll. Bei Zusatz von immer mehr Alkohol scheidet sich endlich ein Syrup aus, der noch eine kleine Menge Triglycolamidsäure aber nur eine Spur Diglycolamidsäure enthält. Erstere kann aus diesem Rückstande durch Kochen mit überschüssigem Barythydrat unter Ammoniakentwickelung in Form des fast unlöslichen triglycolamidsauren Baryts ausgeschieden werden, während aus der davon getrennten Flüssigkeit durch genaues Ausfällen des Baryts mittelst schwefelsauren Kupferoxyds und Kochen der Lösung mit Kupferoxydhydrat noch eine nicht unbedeutende Menge Glycocollkupfer erhalten werden kann.

Die weiter oben erwähnte salzsaure Diglycolamidsäure entsteht, wenn Diglycolamidsäure in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung eingedunstet wird. Die Verbindung ist sehr leicht im Wasser auflöslich, krystallisirt aber doch aus dieser Lösung in grofsen blätterigen Krystallen heraus, welche sehr dünne, rechtwinkelige Tafeln bilden, deren Ecken nahezu aber nicht vollkommen gerade abgestumpft sind. Die ebenen Winkel, welche die Tafelflächen zeigen, betragen circa 132 und 138°. Die Krystalle erscheinen als gerade rhombische Prismen, deren scharfe Kante sehr stark abgestumpft ist. Auf die stumpfe Prismenkante ist eine Zu-

schärfungsfläche unter einem Winkel von circa 132° gerade aufgesetzt. Die Endflächen konnte ich an keinem Krystall deutlich genug erkennen. In Alkohol löst sich diese Verbindung auch auf, aber schwerer als in Wasser. Die kochende concentrirte Lösung setzt beim Erkalten kleine prismatische Krystalle der Verbindung ab. Beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure erhält man auch nur kleine aber glänzende Krystalle. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Aether, so fällt die Verbindung als ein weifses krystallinisches Pulver zu Boden.

Zur analytischen Untersuchung dieser Verbindung schien mir, da ich mich durch einen directen Versuch überzeugt hatte, dafs durch Einkochen der Verbindung mit Kupferoxydhydrat, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Zersetzen des darin nicht Löslichen mit Schwefelwasserstoff reine Diglycolamidsäure abgeschieden werden kann, eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung vollkommen genügend. Sie haben folgende Resultate geliefert:

I. 0,2398 Grm. der bei 110° getrockneten und dabei nicht wesentlich an Gewicht verlierenden Substanz lieferten 0,1995 Grm. Chlorsilber.

II. 0,2625 Grm. gaben 0,1605 Grm. Platin.

Diefs ergiebt:

| | I. | II. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | — | 28,32 | 4 C |
| Wasserstoff | — | — | 4,72 | 8 H |
| Sauerstoff | — | — | 37,76 | 4 O |
| Stickstoff | — | 8,68 | 8,26 | 1 N |
| Chlor | 20,57 | — | 20,94 | 1 Cl |
| | | | 100,00. | |

Hiernach ist die Formel für die Verbindung $C^4H^7NO^4 + ClH$; die Diglycolamidsäure ist also immer noch so basischer Natur, dafs sie, obgleich sie sich wie eine zweibasische Säure verhält, doch auch andererseits wie ein Ammoniak sich

mit Säuren verbinden kann. Es ist daher die rationelle Formel:

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\end{cases}$$

für dieselbe vollständig gerechtfertigt, durch welche nicht nur ihre zweibasische, sondern auch ihre einsäurige Natur ausgedrückt wird. — Ein Versuch, eine Platinchloridverbindung der salzsauren Diglycolamidsäure darzustellen, führte zu keinem günstigen Resultat, obgleich doch aus demselben auf die Existenz einer solchen Verbindung geschlossen werden darf. Wird nämlich eine alkoholische Lösung derselben mit Platinchlorid versetzt, so entsteht kein Niederschlag; fügt man Aether hinzu, so fällt eine orangegelbe syrupartige Flüssigkeit nieder, für deren Reinheit keinerlei Bürgschaft vorhanden ist, die aber eine solche Verbindung sein mufs, weil unter gleichen Umständen die salzsaure Diglycolamidsäure nicht als Flüssigkeit, sondern als krystallinisches Pulver gefällt wird.

Weitere Versuche, Verbindungen der Diglycolamidsäure mit Sauerstoffsäuren darzustellen, haben ergeben, dafs auch solche Verbindungen existiren.

Löst man Diglycolamidsäure in der äquivalenten Menge Salpetersäure unter Zusatz von Wasser auf, so bildet sich eine farblose Lösung, aus welcher durch Alkohol, besonders aber auf Zusatz von Aether, ein krystallinischer Niederschlag ausgesondert wird, der jedoch, mit Aether vollkommen ausgewaschen, gänzlich frei von Salpetersäure ist. Verdampft man dieselbe im Wasserbade, so entweicht ebenfalls Salpetersäure und schliefslich bleibt bei wiederholtem Abdampfen im Wasserbade reine Diglycolamidsäure zurück.

Verdampft man die salpetersaure Lösung der Diglycolamidsäure unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so wird schliefslich die syrupdicke Masse vollkommen trocken.

Sie bedeckt sich zuerst mit einer durchsichtigen eisähnlichen Decke und besteht nach vollkommenem Eintrocknen aus farblosen, durchsichtigen, krystallinisch erscheinenden Massen, an denen ich keine bestimmte Form erkennen konnte.

Diese Substanz ist nicht Diglycolamidsäure, denn sie löst sich nicht nur in Wasser äufserst leicht auf, sondern zieht sogar Feuchtigkeit aus der Luft an, so dafs sie zerfliefst, und Salpetersäure läfst sich sehr leicht darin nachweisen. Sie ist vielmehr die salpetersaure Diglycolamidsäure, wie durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen worden ist, bei welcher 0,3385 Grm. der gepulverten, unter der Luftpumpe vollkommen getrockneten Substanz 43,0 CC. Stickstoff (bei 19° C. und 0,746 M. Barometerstand) gaben. Diefs entspricht 14,27 pC. Die Rechnung verlangt nach der Formel: $N\left[\left(\overset{NO^2}{\underset{H}{C^2H^2O}}\right)O\right)^2, H^2\Big\}O$ 14,29 pC. Stickstoff.

Löst man Diglycolamidsäure in der äquivalenten Menge vorher mit etwas Wasser verdünnter Schwefelsäure heifs auf, so scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung eine reichliche Menge von Schwefelsäure freier Diglycolamidsäure aus. Auf diese Weise gelingt es also nicht, ein neutrales schwefelsaures Salz derselben darzustellen.

Setzt man aber noch eben so viel Schwefelsäure zu dieser Mischung, als sie schon enthält, so kann die heifse Lösung im Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft werden, ohne dafs eine Ausscheidung der Diglycolamidsäure eintritt. Beim Erkalten der so concentrirten Lösung wird dieselbe anfänglich nicht fest. Aber nach mehreren Stunden beginnt die Abscheidung einer aus feinen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse, die allmälig selbst über das Niveau der Flüssigkeit hinaus wächst. Mit wenig Alkohol mischt sich diese Lösung. Vermehrt man jedoch die Menge

des Alkohols allmälig, so trübt sie sich, aber die Trübung verschwindet beim Kochen. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine Krystalle aus, welche durch Zusatz von Aether noch bedeutend vermehrt werden können. Kocht man diesen Körper mit absolutem Alkohol, so löst sich ein Theil desselben unzersetzt, ein anderer Theil aber giebt die Schwefelsäure ab, während Diglycolamidsäure ungelöst bleibt. Löst man letztere in wenig Wasser und fällt und wascht sie mit Alkohol, so ist sie vollkommen frei von Schwefelsäure. Hieraus ergiebt sich, dafs man bei Darstellung der schwefelsauren Verbindung das Waschen mit Vorsicht ausführeu, namentlich nicht mit heifsem Alkohol und wohl auch nicht zu anhaltend geschehen lassen darf, wenn die Verbindung unzersetzt bleiben soll.

Indessen besteht auch die aus heifsem Alkohol krystallisirte Substanz nicht aus der sauren, sondern vielmehr aus der neutralen schwefelsauren Verbindung. Ich fand in einer bei 100 bis 105° getrockneten Probe davon nur 21,78 pC. Schwefelsäure, während die saure schwefelsaure Diglycolamidsäure 34,63 pC. enthalten müfste. Dagegen sind in der neutralen schwefelsauren Diglycolamidsäure der Theorie nach 21,98 pC. Schwefelsäure.

Eine zweite Probe eben so dargestellter Substanz, die aber aus einer einen sehr geringen Ueberschufs an Schwefelsäure enthaltenden Mischung und zwar erst durch Aether ausgeschieden war, enthielt 22,94 pC. Schwefelsäure. Die Substanz war bei 110 bis 113° getrocknet worden, bei welcher Temperatur indessen eine sehr langsame Gewichtsabnahme stattgefunden hatte.

Eine dritte Probe der Substanz, welche aus der nach der zweiten Probe abfiltrirten Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Aether gefällt und nur ausgepreſst, dann aber

bei 110 bis 115° C. sehr anhaltend getrocknet worden war, enthielt 23,42 pC. Schwefelsäure.

Eine andere Probe dieser letzteren Substanz endlich, welche bei 100° bis höchstens 105 C. getrocknet worden war, wobei schliefslich Constanz des Gewichts erzielt wurde, enthielt 21,81 pC. Schwefelsäure.

Hieraus ergiebt sich, dafs zwar in wässeriger Lösung die neutrale schwefelsaure Diglycolamidsäure nicht beständig ist, dafs sie vielmehr in freie Diglycolamidsäure und saure schwefelsaure Diglycolamidsäure übergeht, dafs aber diese Verbindung, wenn sie in Alkohol gelöst wird, in freie Schwefelsäure und neutrale schwefelsaure Diglycolamidsäure zerfällt, welche ihrerseits bei einer 105° C. übersteigenden Temperatur einer Zersetzung unterliegt, wodurch sie an Gewicht abnimmt, während ihr Schwefelsäuregehalt steigt.

Die schwefelsaure Diglycolamidsäure bildet sehr kleine prismatische Kryställchen, die in Wasser sich leicht lösen, aber dann beim Verdunsten Diglycolamidsäure absetzen, und durch Alkohol, namentlich kochenden, in diese Säure und saure schwefelsaure Diglycolamidsäure zersetzt werden. In der Wärme sintert diese Substanz zusammen und zwar um so leichter, je weniger vollständig sie vorher vom Wasser befreit ist. Ist diefs möglichst vollkommen geschehen, so geschieht es kaum bei 100° C. Bei 110° ist dieselbe vollständig zusammengeschmolzen, bildet jedoch keine klare, dünnflüssige Flüssigkeit, sondern eine undurchsichtige, sehr dickflüssige Masse.

---

Auch die Triglycolamidsäure löst sich in concentrirter heifser Salzsäure in reichlicher Menge, so dafs eine syrupdicke Lösung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich auch nur eine kleine Menge der Säure aus, welche aber keine

Salzsäure gebunden enthält. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt die Säure zumeist nieder. Ueberläfst man die Lösung freiwilliger Verdunstung, so krystallisirt ebenfalls die Säure ohne Salzsäure zu binden heraus. Fällt man die Lösung durch Alkohol, so wird ebenfalls die reine Triglycolamidsäure ausgeschieden.

Verdünnte Schwefelsäure löst diese Säure ebenfalls leichter als Wasser. Beim Erkalten der damit in der Kochhitze gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil der Säure unverändert aus. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bei gelindem Erwärmen. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt die Säure nieder ohne Schwefelsäure zu binden. Erhitzt man dagegen die Lösung in concentrirter Schwefelsäure stärker, so schwärzt sie sich unter Entwickelung eines sehr heftig riechenden Dampfes und Absatz eines weifsen Sublimats (wohl Dioxymethylen).

Hiernach scheint die Triglycolamidsäure eigentliche Verwandtschaft zu den Säuren nicht zu haben. Indessen da sie sehr schwer in Wasser löslich ist, so liegt die Vermuthung nahe, dafs die schwache Verwandtschaft derselben zu den Säuren in wässeriger Lösung nicht zur Wirksamkeit kommen kann, wegen ihrer Fähigkeit sich aus diesen Lösungen in fester Gestalt auszuscheiden. Defshalb habe ich noch zwei Versuche bei Abwesenheit von Wasser angestellt.

Leitet man trockenes salzsaures Gas über gepulverte Triglycolamidsäure, so verändert sich letztere nicht. Weder bei 100° C. noch bei gewöhnlicher Temperatur wird davon das Gas absorbirt.

Löst man Triglycolamidsäure in möglichst wenig heifser Schwefelsäure so auf, dafs noch keine Gasentwickelung eintritt, so scheidet die Lösung beim Erkalten eine feste Substanz aus, die auf einem porösen Stein unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht leicht trocken wird. Reibt

man diese weifse pulverige Substanz zwischen Fliefspapier, so nimmt dieses anfänglich daraus keine Flüssigkeit auf. Nach kurzer Zeit jedoch ballt sich das Pulver zusammen, wird feucht, und feuchtet nun auch das Fliefspapier. Diese Erscheinung kann kaum anders erklärt werden, als dafs auch die Triglycolamidsäure eine Verbindung mit der Schwefelsäure bildete, welche aber schon durch die Feuchtigkeit der Luft, die sie begierig anzieht, zerfällt in Triglycolamidsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs, wenn auch die Triglycolamidsäure noch eine geringe Verwandtschaft zu den Mineralsäuren besitzt, doch salzartige Verbindungen derselben in reinem Zustande nicht dargestellt werden können.

Für die Diglycolamidsäure gilt aber entschieden, dafs sie, ungeachtet sie eine starke Säure ist, doch ihre ammoniakartige Natur nicht verleugnet, da sie sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren verbinden kann, und letztere Verbindungen in ganz analoger Weise gebildet werden, wie die des Ammoniaks.

Halle, den 12. August 1865.

---

## Ueber den Sulfocyanessigsäureäther, den Thioglycolsäureäther und den Thiodiglycolsäureäther;

von *Demselben.*

Werden äquivalente Mengen Schwefelcyankalium und Monochloressigsäureäther mit absolutem Alkohol in einem Kolben mit umgekehrtem Kühler erhitzt, so scheidet sich

bald eine bedeutende Menge Chlorkalium aus und nach 12stündigem Erhitzen ist die Gesammtmenge des Monochloressigsäureäthers zersetzt. Destillirt man nun den Alkohol ab und zieht man den Rückstand mit Aether aus, so nimmt dieser den gebildeten Sulfocyanessigsäureäther auf.

Von der klar filtrirten, vielfach mit kleinen Mengen Wasser geschüttelten ätherischen Lösung kann, nachdem sie durch Chlorcalcium entwässert ist, der Aether im Wasserbade abdestillirt werden, worauf der Rückstand der Destillation unterworfen werden mufs.

Bei einem ersten Versuch fand ich, dafs bei Destillation dieses Aethers über freiem Feuer der Kochpunkt desselben von 210 bis 230° zwar nur langsam, aber doch fortwährend steigt und dafs ein sehr bedeutender schwarzer Rückstand bleibt, während das Destillat gelbroth gefärbt erscheint. Als dieses letztere in derselben Weise noch einmal destillirt wurde, waren die Erscheinungen nahezu dieselben. Es ergiebt sich daraus, dafs diese Operation selbst eine theilweise Zersetzung des gebildeten Aethers bedingt. Das gewonnene Destillat färbte sich an der Luft tief roth, eine Eigenschaft, welche der reine Aether, wie ich später fand, nicht besitzt.

Um denselben im reinen Zustande zu gewinnen, mufs man ihn im Vacuum destilliren. In diesem Falle kocht er schon bei einer 200° nicht erreichenden Temperatur. Bei möglichster Evacuation lag sein Kochpunkt bei etwa 180° C. Aber auch in diesem Falle blieb in der Retorte ein bedeutender Rückstand, der selbst bei 200° C. nicht überdestillirte. Und eben so verhielt es sich bei der Rectification des zwischen 180 und 200° C. übergegangenen Aethers. Dessen ungeachtet war die zwischen 180 und 200° C. übergegangene Flüssigkeit der nahezu reine Sulfocyanessigsäureäther, wie folgende Analysen ergeben.

I. 0,3049 Grm. lieferten mit Hülfe eines Gemisches von Bleioxyd und Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,4592 Grm. Kohlensäure und 0,1347 Grm. Wasser.

II. 0,2520 Grm. gaben 0,3809 Grm. Kohlensäure und 0,1103 Grm. Wasser.

III. Von 0,3201 Grm. resultirten 0,2175 Grm. Platin.

IV. 0,2746 Grm. lieferten 0,4472 Grm. schwefelsauren Baryt *).

**Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :**

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,08 | 41,22 | — | — | 41,15 | 41,38 | 5 C |
| Wasserstoff | 4,91 | 4,87 | — | — | 4,87 | 4,82 | 7 H |
| Stickstoff | — | — | 9,65 | — | 9,65 | 9,66 | 1 N |
| Schwefel | — | — | — | 22,43 | 22,43 | 22,07 | 1 S |
| Sauerstoff | — | — | — | — | 21,90 | 22,07 | 2 O |
| | | | | | 100,00 | 100,00. | |

Die empirische Formel dieses Aethers ist $= C^5H^7NSO^2$ und seine rationelle $= \begin{matrix} C^2H^2O \\ CN \end{matrix}\Big\}S\Big\}O$ wie sich aus seiner Entstehung ergiebt.

*) Zu dieser, so wie zu allen übrigen in dieser Abhandlung erwähnten Schwefelbestimmungen habe ich mich der Methode bedient, welche ich vor 18 Jahren (Pogg. Ann. LXXXV, 424*) beschrieben, und die ich neuerdings vollkommen bewährt gefunden habe. Dieselbe ist der Art, dafs sie unter allen Umständen Anwendung finden kann, während die von Carius (diese Annalen CXVI, 1) neuerdings beschriebene nicht immer richtige Resultate giebt. Dabei ist die Ausführung der Analyse durchaus leicht und sicher. Die einzige Schwierigkeit liegt in der Beschaffung von Schwefel gänzlich freier und überhaupt reiner Reagentien. Salzsäure, chlorsaures Kali, sowie die Natronlösung können sehr leicht im reinen Zustande beschafft werden. Das Kupferoxyd stellt man zu diesem Zweck am Besten aus reinem eisenfreiem Kupfervitriol dadurch dar, dafs man dasselbe mit reinem kohlensaurem Natron kochend fällt, den Niederschlag auswascht, in Salzsäure löst und nun nochmals mit schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron kochend fällt. Der gut gewaschene Niederschlag ist frei von Schwefel und braucht nur noch geglüht zu werden.

Der Sulfocyanessigsäureäther ist eine gelbliche, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit, von schwachem, etwas an Blausäure erinnerndem Geruch und dem spec. Gewicht 1,174. Er kocht bei circa 220° C., ist aber nicht ohne Zersetzung destillirbar. Seine Dampfdichte kann also nicht bestimmt werden. Er brennt mit wenig leuchtender Flamme, deren leuchtender Theil zunächst von einer blauen, darüber von einer blafsrothen, dem brennenden Cyangas ähnlichen, und zu äufserst von einer blafsgelblich-grünen Zone umgeben ist. Dabei verbreitet sich der Geruch nach schwefliger Säure. Auf die Haut wirkt dieser Aether sehr stark ein. Selbst wenn nur sein Dampf in kleiner Menge damit in Berührung kommt, entstehen kleine, sehr unangenehmes Jucken veranlassende Bläschen, die geöffnet beim Druck eine farblose Flüssigkeit entleeren. Bestes Gegenmittel ist, so weit meine Erfahrung reicht, Waschen mit Salmiakgeist.

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in den Aether, so erhitzt er sich, ein starkes Aufbrausen findet statt, indem sich gleichzeitig die Flüssigkeit roth färbt. Die entweichenden Dämpfe riechen erstickend und enthalten reichlich schweflige Säure. Läfst man die entstandene Mischung erkalten, so wird sie heller, die Farbe geht in Gelb über und unter Umständen kann die Flüssigkeit beim Erkalten gänzlich erstarren. Der gebildete weifse feste Körper ist schwefelsaures Ammoniak.

---

Bevor ich die Producte der Umsetzung dieses Aethers durch chemische Agentien beschreibe, habe ich der Zersetzung Erwähnung zu thun, welche er durch Hitze erleidet.

Die dabei entstehenden Producte werden in der Flüssigkeit enthalten sein müssen, welche bei der Rectification des Aethers im Vacuum in der Retorte zurückbleiben. Ein Theil

derselben scheint aber bei dieser Operation verloren zu gehen. Denn wenn man nach längerer Destillation von Neuem evacuirt, so verbreitet sich ein heftiger, sehr widerwärtiger Geruch, derselbe, der auch bei der Erhitzung des Aethers mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure entsteht. Um die Natur derselben zu ermitteln, schüttelte ich diesen Rückstand mit verdünnter Natronlauge, welche eine braune Lösung lieferte, aber einen beim Erhitzen flüssigen, in der Kälte festwerdenden Körper ungelöst liefs. Diese Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Beihülfe von Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Die Analyse derselben liefert den Beweis, dafs dieselbe mit dem Sulfocyanessigsäureäther isomer ist.

Die Resultate derselben sind folgende :

I. 0,2269 Grm. der mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten, dann geschmolzenen Substanz gaben wie jener Aether verbrannt 0,3449 Grm. Kohlensäure und 0,1010 Grm. Wasser.

II. 0,2237 Grm. lieferten 0,3376 Grm. Kohlensäure und 0,0948 Grm. Wasser.

III. Von 0,2152 Grm. resultirten 0,1458 Grm. Platin.

IV. 0,2281 Grm. gaben 0,3691 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,45 | 41,16 | — | — | 41,31 | 41,38 | 5 C |
| Wasserstoff | 4,94 | 4,71 | — | — | 4,82 | 4,82 | 7 H |
| Stickstoff | — | — | 9,62 | — | 9,62 | 9,66 | 1 N |
| Schwefel | — | — | — | 22,26 | 22,26 | 22,07 | 1 S |
| Sauerstoff | — | — | — | — | 21,99 | 22,07 | 2 O |
| | | | | | 100,00 | 100,00. | |

Die empirische Formel für diesen Körper ist also $C^5H^7NSO^2$, dieselbe wie die des Sulfocyanessigsäureäthers. Die rationelle Formel habe ich noch nicht feststellen können.

Die Eigenschaften dieses Körpers, den ich vorläufig *Pseudosulfocyanessigsäureäther* nennen will, sind folgende :

Er ist in Wasser nicht, selbst im kochenden kaum löslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether namentlich in der Wärme auf. Beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung krystallisirt er in langen farblosen nadelförmigen Krystallen. Indessen tritt die Krystallisation nicht immer sofort beim Erkalten ein; die Substanz ist fähig übersättigte alkoholische Lösungen zu bilden. Am ausgebildetsten werden die Krystalle bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung. So dargestellt bilden sie lange, feine, flache, seideglänzende Nadeln. Im kochenden Wasser schmilzt dieser Körper zu einem farblosen, im Wasser untersinkenden Oel. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80°,5. Beim Erkalten der geschmolzenen Substanz erstarrt er strahlig krystallinisch. Wird derselbe stärker erhitzt, so verflüchtigt er sich, und zwar kann er bei 170° C. zwar nur langsam, aber doch fast ohne Zersetzung sublimirt werden. Aber das Sublimat erscheint kaum krystallinisch. In kochender Salzsäure, in kochender Ammoniakflüssigkeit und selbst in kochender wässeriger Kalilösung bleibt dieser Körper unverändert. Er schmilzt darin und erstarrt beim Erkalten so, als wenn er im Wasser geschmolzen worden wäre. Alkoholische Kalilösung aber wirkt darauf ein. Es bildet sich eine farblose, in dieser Lösung nicht lösliche Verbindung, die sich dagegen in Wasser leicht löst. Giefst man heifse alkoholische Kalilösung in eine ebenfalls heifse Lösung des Pseudosulfocyanessigsäureäthers, so entsteht sofort ein weifser Niederschlag, dessen Lösung in Wasser durch Zusatz einer Säure nicht getrübt wird, also nicht mehr die unzersetzte Substanz enthält. Es ist kaum zweifelhaft, dafs die Veränderung, welche diese durch alkoholische Kalilösung erleidet, darin besteht, dafs sich aus einem zusammengesetzten Aether einer Säure das Kalisalz der Säure bildet.

Um wo möglich hierüber zur Gewifsheit zu kommen, habe ich eine etwas gröfsere Menge dieser Substanz mit alkoholischer Kalilösung kochend zersetzt. Leider erlaubte mir die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials um wenig mehr als 1 Grm. der ursprünglichen Substanz zu diesem Versuche zu verwenden. — Das gebildete Kalisalz kann leicht durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden. In Wasser ist es leicht löslich, scheidet sich aber beim Verdunsten der Lösung in freilich nur ganz undeutlich krystallinischen Massen aus.

Läfst man ein Tröpfchen der concentrirten Lösung auf einem Objectgläschen unter dem Deckglase langsam verdunsten, so scheiden sich vom Rande des letzteren her kleine mikroscopische blumenkohlähnliche Krystallaggregate aus, an denen deutliche Krystalle nicht erkannt werden können.

Da hiernach die Reinigung dieses Salzes mit Schwierigkeiten verbunden zu sein schien, so zog ich es vor, die freie Säure darzustellen, welches durch Fällung mit neutralem essigsaurem Blei, Auswaschen des weifsen amorphen Niederschlags mit Wasser und Zersetzen mit Schwefelwasserstoffgas leicht gelingt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach der Concentration im Wasserbade die Säure in sehr feinen, mikroscopischen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, welche sich in der Wärme sehr leicht, in der Kälte dagegen ziemlich schwer im Wasser lösen, und die aus möglichst concentrirter Lösung sich abscheidend die ganze Flüssigkeit gestehen machen. Auch in Alkohol ist diese Substanz auflöslich. Selbst auch in Aether löst sie sich, freilich schwieriger, auf.

Beim Erwärmen verändert sich dieser Körper anfänglich gar nicht. Um zu schmelzen, bedarf er einer ziemlich hohen Temperatur. Sobald er aber flüssig wird, färbt er sich gelb,

dann braun und schwarz, und schliefslich hinterläfst er eine ziemlich schwer verbrennende Kohle.

Beim weiteren Verdunsten und darauf folgendem Erkalten der Flüssigkeit, aus der sich die zarten Kryställchen der Pseudosulfocyanessigsäure abgesetzt hatten, schieden sich neben den feinen Nädelchen derselben etwas schwerere Kryställchen in sehr kleiner Menge aus, die durch Schlämmen leicht von jenen getrennt werden konnten. So oft sie auch umkrystallisirt wurden, behielten sie die Gestalt bei, welche sie ursprünglich besafsen. Sie bildeten nämlich kleine unregelmäfsige, nicht gar zu dünne mikroscopische Blättchen, die theils als rhombische Tafeln mit mehr oder weniger abgestumpften Ecken, theils als ungleichseitig dreieckige Tafeln mit ebenfalls abgestumpften Ecken erschienen. Da überhaupt nur eine Spur dieser Substanz gebildet worden war, so konnte ich an eine weitere Untersuchung derselben nicht denken. Nur das Verhalten derselben zu Lösungsmitteln habe ich ermitteln können. Sie ist in Aether weit leichter löslich, als die Pseudosulfocyanessigsäure; letztere kann daher auch mittelst Aether davon befreit werden. Wasser, namentlich kaltes, scheint sie dagegen noch schwerer zu lösen, als jene. Alkohol löst sie ebenfalls auf.

Bei der Analyse der Säure, die ich mit dem Namen Pseudosulfocyanessigsäure bezeichnet habe, fand sich, dafs sie sowohl Schwefel, als Stickstoff enthält. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verwendete ich die zuerst ausgeschiedene Säure, welche ich für rein hielt, ehe ich gefunden hatte, dafs aus der Mutterlauge noch eine andere Substanz herauskrystallisirte.

Diese Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,1812 Grm. gaben 0,1886 Grm. Kohlensäure und 0,0425 Grm. Wasser, entsprechend 28,40 pC. Kohlenstoff und 2,60 pC. Wasserstoff.

Wäre aus dem Pseudosulfocyanessigsäureäther durch die angewendeten Mittel einfach das Hydrat der Pseudosulfocyanessigsäure entstanden, so hätte die Analyse 30,77 pC. Kohlenstoff und 2,56 pC. Wasserstoff ergeben müssen. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs diese Differenz im Kohlenstoffgehalt durch Beimengung des Körpers bedingt ist, welchen ich erst nach geschehener Analyse in der Substanz auffand. Leider konnte ich wegen mangelnden Materials die Versuche mit derselben nicht weiter fortsetzen.

Die in Vorstehendem beschriebenen Substanzen waren aus dem in verdünnter Natronlauge unlöslichen Theil des Destillationsrückstandes des Sulfocyanessigsäureäthers erhalten worden. Der lösliche Theil war sehr dunkel gefärbt und setzte beim Verdunsten ein undeutlich krystallinisches Salz ab, das erst nach vielfachem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle farblos und rein gewonnen werden konnte. Die kleine Menge der so gewonnenen Substanz erwies sich als oxalsaures Natron. Beim Glühen zersetzte es sich ohne wesentliche Schwärzung, reines kohlensaures Natron zurücklassend, und mit Essigsäure und Chlorcalcium versetzt erzeugte sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der ganz die Form des oxalsauren Kalks besafs. Ich kann nicht behaupten, dafs die Oxalsäure aus dem Sulfocyanessigsäureäther gebildet sei. Da der Monochloressigsäureäther kleine Mengen Dichloressigsäureäther enthielt, so kann diese die Ursache der Bildung derselben sein. Aus Dichloressigsäure entsteht bekanntlich bei Zersetzungen, namentlich beim Kochen mit Alkalien, Oxalsäure neben Glycolsäure.

Aus der von dieser Verbindung möglichst getrennten Mutterlauge entwickelte sich durch Säurezusatz etwas Schwefelwasserstoff. Eine weitere Untersuchung derselben wurde leider durch einen unglücklichen Zufall vereitelt.

Um über diesen Theil der Zersetzungsproducte des Sulfocyanessigsäureäthers wenigstens noch Einiges zu ermitteln, namentlich, ob dabei wasserfreie Glycolsäure oder Glycolid entsteht, schmolz ich kleine Menge desselben in Röhren ein, die ich mittelst der Luftpumpe möglichst luftleer gemacht hatte, und erhitzte dieselben längere Zeit bei 180° bis 200° C. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit regelmäfsig dunkelbraun, und wenn die Zersetzung vollendet war, hatte sich dieselbe ganz in eine feste Masse umgewandelt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein blau brennendes, überaus unangenehm riechendes Gas. Der feste braunschwarze Rückstand löste sich in Wasser nicht ganz auf und eben so wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung enthielt nur eine Spur organischer Substanz.

In verdünnter Natronlauge löst sich diese Masse mit tief brauner Farbe auf. Aus der Lösung fällt verdünnte Säure eine tief braune amorphe Substanz und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist keine Glycolsäure aufzufinden.

---

Der Sulfocyanessigsäureäther wird durch Reagentien leicht zersetzt. Namentlich wirken Säuren und Basen sehr heftig darauf ein. Dafs concentrirte Schwefelsäure ihn unter starker Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure zerstört, habe ich schon oben erwähnt. Aber auch andere schwächere Mineralsäuren wirken energisch zersetzend.

Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 löst ihn nach einigem Kochen zu einer gelben Flüssigkeit auf, indem sich ein unangenehmer der Asa fötida ähnlicher Geruch verbreitet. Verdunstet man die Salzsäure im Wasserbade, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der beim Erkalten erstarrt. Löst man diesen Rückstand in wenig warmen Wassers auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein Körper in

farblosen oder höchstens gelb gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können.

Durch die Analyse dieser Substanz ergiebt sich, dafs sie das Sulfocyanessigsäurehydrat ist. Dieselbe war über Schwefelsäure getrocknet und dann geschmolzen worden.

I. 0,2038 Grm. gaben 0,2293 Grm. Kohlensäure und 0,0523 Grm. Wasser.

II. 0,2133 Grm. lieferten 0,2396 Grm. Kohlensäure und 0,0531 Grm. Wasser.

III. Von 0,2193 Grm. wurden erhalten 0,1836 Grm. Platin.

IV. 0,2866 Grm. lieferten 0,576 Grm schwefelsaure Baryterde.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,76 | 30,64 | — | — | 30,70 | 30,77 | 3 C |
| Wasserstoff | 2,86 | 2,77 | — | — | 2,81 | 2,56 | 3 H |
| Stickstoff | — | — | 11,90 | — | 11,90 | 11,97 | 1 N |
| Schwefel | — | — | — | 27,68 | 27,68 | 27,35 | 1 S |
| Sauerstoff | — | — | — | — | 26,91 | 27,35 | 2 O |
| | | | | | 100,00 | 100,00. | |

Die empirische Formel für diese Substanz ist also = $C^3H^3NSO^2$, die rationelle = $\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ CN \end{matrix}\right| \begin{matrix} S \\ H \end{matrix} \Big\}O$. Die Entstehung derselben kann einfach durch folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ CN \end{matrix}\right| \begin{matrix} S \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\}O, \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ CN \end{matrix}\right| \begin{matrix} S \\ H \end{matrix} \Big\}O, \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right|$$

ausgedrückt werden. Allein die Zersetzung des Aethers durch Salzsäure ist nicht so einfach. Es ergiebt sich diefs daraus, dafs in der Mutterlauge, aus welcher die Krystalle der Sulfocyanessigsäure herauskrystallisirt sind, noch andere Substanzen vorhanden sind, wie ich weiter unten angeben werde.

Zunächst mögen hier die Eigenschaften der Sulfocyanessigsäure folgen :

Diese Säure krystallisirt aus wässerigen Lösungen entweder in dünnen, aber ziemlich grofsen rechtwinkeligen Blättern, oder in bis über zolllangen prismatischen oder nadelförmigen Krystallen. Beide Formen erscheinen farblos und perlmutterglänzend. Bei 128° C. schmilzt die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch strahlig oder blätterig erstarrt. Schon bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes sublimirt sie langsam und allmälig in sehr kleinen, undeutlichen, sich dicht an die Gefäfswand anlegenden Krystallen. In starker Hitze stöfst sie dicke weifse Dämpfe aus, die heftig zum Husten reizen. Sie besitzt entschieden saure Reaction und löst sich in heifsem Wasser in jedem Verhältnifs. In kaltem ist sie weniger, aber immer doch noch leicht auflöslich. Auch von Alkohol und selbst von Aether wird sie ziemlich leicht aufgelöst. Die letztere Lösung läfst sie beim freiwilligen Verdunsten in Form kleiner mikroscopischer, in der Richtung der Diagonalen gestreifter rhombischer Täfelchen zurück.

Uebersättigt man diese Säure mit Barythydrat und fällt man den Ueberschufs der Basis durch Kohlensäure, so erhält man eine sehr deutlich alkalisch reagirende Lösung, welche im Wasserbade verdunstet einen Syrup hinterläfst, der durch Alkohol weifs gefällt wird. Krystalle der Barytverbindung darzustellen ist mir nicht gelungen. Versetzt man die heifse verdünnte wässerige Lösung mit Alkohol, bis sie sich zu trüben beginnt, so scheidet sich bald ein weifser flockiger Niederschlag aus, der sich nach längerer Zeit noch etwas vermehrt. Unter dem Mikroscop erscheint er vollkommen amorph.

Die Lösung dieses Barytsalzes habe ich zu einigen Reactionsversuchen benutzt, deren Resultate hier folgen.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung einen weifsen flockigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Kocht man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag entstanden ist, so ballt derselbe zu einer klebrig erscheinenden Masse zusammen. Gleichzeitig färbt er sich gelb, dann braun, endlich fast schwarz. Nun wird er erst durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure aufgelöst, unter Bildung von etwas schwefelsaurem Baryt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen schwarzen oder dunkelgrauen Niederschlag, der im Kochen dichter wird und sich nun in Königswasser erst nach langem Kochen auflöst, wobei sich etwas schwefelsaurer Baryt absetzt.

Quecksilberchlorid erzeugt eine weifse, in der Wärme sich lösende Fällung, welche aber im Kochen weit stärker wiederkehrt. Kalte Salpetersäure löst diesen Niederschlag nicht auf. Erst im Kochen scheint sie darauf einzuwirken, doch ohne vollkommene Lösung zu bewerkstelligen. Dazu ist anhaltendes Kochen mit Königswasser erforderlich, das aber auch etwas schwefelsauren Baryt zurückläfst.

Zinnchlorür bringt einen weifsen, im Ueberschufs des Zinnchlorürs löslichen Niederschlag hervor.

Kupferchlorid erzeugt einen rosenrothen, durch Zusatz von etwas mehr des Fällungsmittels bläulicher werdenden, endlich in einem Ueberschufs desselben löslichen Niederschlag. Der rosenrothe Niederschlag löst sich auch beim Kochen in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden war, auf. Unmittelbar aber nach der Lösung scheidet sich schwarzes Schwefelkupfer aus. Wird die Lösung des Niederschlags in überschüssigem Kupferchlorid gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit auch. Der Niederschlag ist aber weifs und löst sich in Salzsäure und Salpetersäure auch im Kochen nicht auf. Er besteht offenbar aus schwefelsaurem Baryt.

Chlornickel erzeugt einen schmutzig grauen, Chlorkobalt keinen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt die Lösung gelb. Durch Kochen wird aber die Mischung tief roth und behält diese Farbe auch beim Erkalten bei. Ein Niederschlag entsteht nicht.

---

Die Flüssigkeit, aus welcher die Sulfocyanessigsäure herauskrystallisirt ist, enthält noch eine andere Substanz, die als ein Syrup zurückbleibt, wenn man diese Mutterlauge verdunstet. Ich habe mich vergeblich bemüht, diesen Körper in eine Verbindung überzuführen, welche ihn vollkommen zu reinigen gestattete. Es ist darin Ammoniak enthalten, welches durch Kochen mit Barythydrat leicht ausgetrieben werden kann. Die salzsaure Verbindung des übergetriebenen basischen Körpers ist nicht zerfliefslich und giebt mit Platinchlorid nichts als gewöhnlichen Platinsalmiak.

Das hierbei entstandene Barytsalz, welches beim Verdunsten der mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit als dicker Syrup zurückblieb, gab mit Eisenchlorid einen hell isabellfarbenen Niederschlag, enthielt also eine andere Säure als die Sulfocyanessigsäure, deren Barytsalz durch Eisenchlorid nicht gefällt wird. Der gut ausgewaschene chlorfreie Niederschlag enthielt reichlich Stickstoff. Aufser dieser Säure fand sich aber noch eine andere Säure darin, denn die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit, nachdem sie mit Kalkhydrat vom Eisenoxyd, mit Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreit war, hinterliefs beim Verdunsten einen Rückstand, der in Alkohol nicht ganz löslich war. Der durch Waschen mit Alkohol vom Chlorcalcium befreite Niederschlag ist leicht löslich in Wasser, und diese Lösung wird nicht durch Eisenchlorid, wohl aber durch salpetersaures Silber weifs gefällt. Der Niederschlag löst sich indessen nicht ganz in kochender Salpetersäure auf. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die Lösung dieses Kalk-

salzes grau und der Niederschlag wird im Kochen schwarz. Löst man denselben in Königswasser auf, so ist in der Lösung durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachweisbar. Eben so ist Stickstoff darin enthalten. Löst man ihn in Wasser und überläfst man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt ein syrup-, zuletzt gummiartiger Rückstand, in welchem sich gar keine Krystalle bilden. Glycolsaurer Kalk ist also nicht in wesentlicher Menge darin.

Wird zur Zersetzung des Sulfocyanessigsäureäthers anstatt Salzsäure wenig verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure angewendet, so geschieht dieselbe in anderer Weise. Bei der Destillation dieser Gemische entwickelt sich ein sehr unangenehmer Geruch, und eine farblose, im Wasser untersinkende Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage an. Ueber diese werde ich weiter unten berichten.

Im Rückstand in der Retorte aber findet sich keine Sulfocyanessigsäure. Denn wenn man daraus mittelst Barythydrat die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt und den Baryt durch Schwefelsäure wieder genau ausfällt, so trocknet die Lösung zu einer syrupartigen Flüssigkeit ein, aus der sich keine Krystalle ausscheiden. Nur etwas schwefelsaures Ammoniak setzt sich in dem Falle ab, wenn bei Fällung des Baryts etwas Schwefelsäure zu viel angewendet worden war.

Die syrupartige Säure habe ich zuerst aus den mittelst wasserhaltiger, bei 160° C. kochender Phosphorsäure erhaltenen Zersetzungsproducten rein zu erhalten versucht, weil diese Säure nicht oxydirend wirken kann, wie die Schwefelsäure, welche immer zur Bildung einer gewissen Menge schwefliger Säure Anlafs giebt. Nach Trennung der Phosphorsäure durch Sättigung mit Barythydrat und Filtration ward die Lösung durch Eindampfen mit überschüssigem Barythydrat bis zur Trockne vom Ammoniak befreit und das mit Kohlensäure behandelte lösliche Barytsalz, in welchem

kein Phosphor enthalten war, zunächst zu einigen Reactionsversuchen benutzt, welche lehren, dafs dasselbe schwefelhaltig ist, und den Schwefel nicht in Form einer Sauerstoffverbindung enthält.

Salpetersaures Silber giebt selbst in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung einen gelblichen bis bräunlichen Niederschlag, welcher durch Erwärmen zuerst schwarz wird, im Kochen sich löst, zuletzt einer weifsen Fällung von schwefelsaurem Baryt Platz macht. Die neutrale Lösung verhält sich eben so, nur ist der schwarze Niederschlag bleibend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt sofort eine schwarze Fällung, die durch Salpetersäure nicht verschwindet und erst durch anhaltendes Kochen damit weifs wird. Auch in der mit Salpetersäure versetzten Lösung entsteht sofort der schwarze Niederschlag.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen starken, weifsen, durch Kochen schwarz werdenden Niederschlag, der sich in Salpetersäure erst beim Kochen löst und durch einen weifsen Niederschlag ersetzt wird.

Quecksilberchlorid erzeugt einen weifsen, durch Kochen dichter werdenden, aber weifs bleibenden Niederschlag, wenn Quecksilberchlorid im Ueberschufs hinzugefügt war. Ist dagegen das Barytsalz überschüssig, so wird im Kochen auch dieser Niederschlag schwarz.

Eisenchlorid erzeugt einen isabellfarbenen, im Kochen nicht veränderlichen, in Salzsäure jedoch in der Kälte nur schwer löslichen Niederschlag. Diese Lösung verändert im Kochen die Farbe nicht und setzt beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak den ursprünglichen Niederschlag wieder ab. Diese Reaction unterscheidet diese Säure von der Sulfocyanessigsäure.

Durch Alkoholzusatz das Barytsalz in eine krystallisirte Verbindung zu verwandeln gelang nicht. Es zeigte sich aber, dafs durch partielle Fällung kein reiner Körper erhalten werden konnte, denn die verschiedenen Fällungen enthielten sämmtlich kleine Mengen Stickstoff. Die in dem ersten Präcipitat enthaltene Quantität betrug z. B. 0,89 pC.

Bei einem zweiten, soweit als möglich im gröfseren Mafsstabe angestellten Versuch der Zersetzung des Sulfocyanessigsäureäthers mittelst Phosphorsäure fand sich, dafs durch Abdampfen der vom phosphorsauren Baryt getrennten Flüssigkeit bei Anwesenheit von überschüssigem Barythydrat bis zur Trockne und Ausziehen mit Wasser ein Rückstand erhalten wird, welcher neben kohlensaurem Baryt organische Substanz enthält. Wird dieser Rückstand durch Schwefelsäure so zersetzt, dafs sie gerade genügt, um die Gesammtmenge des Baryts zu binden, und verdampft man die filtrirte Flüssigkeit, so bleibt ein Rückstand, der aus einer schwer und einer leicht löslichen Säure besteht. Beide, namentlich aber erstere, waren bei einem Versuch nur in sehr kleiner Menge entstanden. Die schwerlösliche Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sehr dünnen unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln, die andere ist Oxalsäure.

Die Hauptmasse aber der organischen Substanz ist in dem leicht löslichen Barytsalz enthalten, welches beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade in Form eines dicken gelben Syrups zurückbleibt, welcher schliefslich gummiartig wird. Dieses Barytsalz enthält immer noch merkliche Mengen Stickstoff, allein dieser Stickstoffgehalt ist nicht wesentlich, wie der oben erwähnte Versuch gelehrt hat.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, diesen Körper so weit zu reinigen, um seine Zusammensetzung sicher ermitteln zu können. Indessen stimmen die Reactionen desselben so vollkommen mit denen des weiter unten zu be-

schreibenden thioglycolsauren Baryts überein, dafs ich schon jetzt die Ueberzeugung aussprechen kann, diese Substanz bestehe der Hauptmasse nach aus diesem Barytsalz.

Auch die mit drei hinter einander durch Alkohol gefällten Portionen dieses Barytsalzes angestellten Analysen haben Resultate gegeben, welche dafür sprechen, obgleich sie allerdings nicht genau damit übereinstimmen. Die Verbrennung geschah nämlich im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd und Bleioxyd. Im Schiffchen sollte kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. Es fand sich aber in beiden Fällen noch Schwefelbaryum darin. Defshalb war die Bestimmung des Kohlenstoffs ungenau. Da bei der Bestimmung des kohlensauren Baryts im Rückstand im Schiffchen nicht blofs dieser, sondern auch das Schwefelbaryum gelöst wurde, so mufste die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausfallen. Aufserdem aber war das zur zweiten und namentlich zur ersten Analyse verwendete Salz noch wesentlich verunreinigt, wie hier die Baryum-, dort die Wasserstoffbestimmung darthut.

Die Resultate der Analysen der bei 110° getrockneten Proben sind :

I. 0,1973 Grm. gaben 0,1524 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,2085 Grm. lieferten 0,103 Grm. Kohlensäure, 0,0295 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,1375 Grm., wovon 0,0517 Grm. schwefelsaurer Baryt waren.

III. 0,3026 Grm. gaben 0,1648 Grm. Kohlensäure, 0,0544 Grm. Wasser. Der Gewichtszuwachs des Schiffchens betrug 0,1946 Grm., worin 0,0430 Grm. schwefelsaurer Baryt.

| | I. | II. | III. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | 15,99 | 17,91 | 15,05 | 4 C |
| Wasserstoff | — | 1,57 | 1,99 | 1,88 | 6 H |
| Baryum | 45,89 | 43,17 | 43,19 | 42,96 | 1 Ba |
| Schwefel | — | 39,27 | 36,91 | 20,06 | 4 S |
| Sauerstoff | — | | | 20,06 | 2 S |
| | | 100,00 | 100,00 | 100,00. | |

Scheidet man aus diesem Barytsalz die Basis durch Schwefelsäure genau ab, so erhält man eine saure Flüssigkeit, die bei der Destillation in kleinerer Menge mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aufserdem bleibt eine syrupartige Säure zurück, die in Krystalle zu verwandeln mir in keiner Weise gelungen ist. Selbst aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether als eine syrup-, fast gummiartige Masse gefällt.

Diese Substanz ist entschieden identisch mit Carius' Monosulfoglycolsäure *).

---

Das oben erwähnte Destillat, welches durch Kochen des Sulfocyanessigsäureäthers mit Phosphorsäure, bis die sich dabei bräunende Mischung die Temperatur von 220° C. angenommen hat, resultirt, besteht aus zwei Schichten, einer oberen dünnflüssigen und einer unteren ölähnlichen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte geht schon bei der Temperatur von 100 bis 110° C. eine bedeutende Menge Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Wasser besteht, eine kleine Menge einer freien Säure enthält und durch einen anderen Körper einen sehr unangenehmen Geruch erhält, welcher dem des Schwefeläthyls sehr ähnlich ist.

Die ölige Flüssigkeit kocht um 160° C. Das zwischen 156 und 175° C. Uebergegangene mufs nochmals fractionirt destillirt und das zwischen 156 und 158° C. übergehende, weitaus die gröfste Menge der Flüssigkeit bildende Destillat für sich aufgefangen werden. Es blieb jedesmal, namentlich bei der ersten Destillation, eine bedeutende Menge einer dunkelgefärbten, öligen Flüssigkeit von bedeutend höherem Kochpunkte zurück, welche alle Eigenschaften des Sulfocyanessigsäureäthers besafs. Dieser destillirt also bei der Ein-

*) Diese Annalen CXXIV, 46*.

wirkung der Phosphorsäure immer in merklicher Menge unzersetzt mit über.

So war denn auch das, wie erwähnt, gereinigte Destillat nicht ganz frei von Stickstoff. 0,2484 Grm. desselben lieferten 0,010 Grm. Platin = 0,57 pC. Danach sind in dem Destillat noch circa 6 pC. Sulfocyanessigsäureäther enthalten.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen :

I. 0,2425 Grm. gaben 0,3563 Grm. Kohlensäure und 0,1499 Grm. Wasser.

II. 0,2360 Grm. lieferten 0,3438 Grm. Kohlensäure und 0,1417 Grm. Wasser.

III. Von 0,2136 Grm. erhielt ich 0,4083 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

| | I. | II. | III. | Mittel | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,07 | 39,73 | — | 39,90 | 40,00 | 4 C |
| Wasserstoff | 6,87 | 6,67 | — | 6,77 | 6,67 | 8 H |
| Schwefel | — | — | 26,32 | 26,32 | 26,66 | 1 S |
| Sauerstoff | — | — | — | 27,01 | 26,67 | 2 O |
| | | | | 100,00 | 100,00. | |

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende :

Er bildet eine farblose, dünnflüssige, eigenthümlich ätherisch, aber nicht gerade angenehm riechende, mit blafs violettblauer, wenig leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, die bei 156 bis 158° C. kocht, mit Alkohol und Aether sich in jedem Verhältnifs mischt und auch im Wasser, in welchem sie übrigens untersinkt, nicht ganz unlöslich ist. Kochende Natron-, Kali- oder Barythydratlösung löst den Aether mit röthlicher Farbe. Die durch Kohlensäure neutralisirte Lösung in Barythydrat setzt beim Verdunsten im Wasserbade ein weifses, kaum krystallinisches Salz ab, das sich im Wasser wieder ganz löst und beim freiwilligen Verdunsten nicht Krystalle bildet, sondern zu einer trüben gummiartigen Masse eintrocknet. Auch in wässerigem Ammoniak

löst sich dieser Körper namentlich in der Wärme vollständig auf, wobei die Flüssigkeit sich schwach röthlichgelb färbt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure bleibt eine syrupartige Masse zurück, welche mit Platinchlorid versetzt sofort einen starken Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erzeugt. Es hat sich also kein Amid, sondern ein Ammoniaksalz, offenbar der Thioglycolsäure gebildet.

Das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällte Barytsalz, welches durch Kochen dieses Aethers mit Barythydratlösung und Behandeln mit Kohlensäure entsteht, habe ich der Analyse unterworfen, welche zu folgenden Zahlen geführt hat:

0,3183 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1595 Grm. Kohlensäure, 0,0464 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,2117 Grm. Rückstand, worin 0,1073 Grm. schwefelsaurer Baryt. Der Rest war nicht reiner kohlensaurer Baryt, enthielt indessen nur sehr geringe Mengen Schwefelbaryum. Vernachlässigt man die Gegenwart dieses Körpers, so erhält man folgende Zahlen, von denen natürlich die für den Kohlenstoff zu hoch ausfallen mufs.

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 15,66 | 15,06 | 4 C |
| Wasserstoff | 1,62 | 1,88 | 6 H |
| Baryum | 42,68 | 42,95 | 1 Ba |
| Sauerstoff | 40,09 | 20,06 | 4 O |
| Schwefel | | 20,06 | 2 S |
| | 100,00 | 100,00. | |

Danach ist diese Verbindung der thioglycolsaure Baryt in nahezu reinem Zustande.

Der Analyse und den Eigenschaften nach ist das ölige Destillat der Mischung von Sulfocyanessigsäureäther und Phosphorsäure der Thioglycolsäureäther $\begin{matrix} C^2H^2O \\ H \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} S \\ \\ O \end{matrix}$ und sollte mit Carius' monosulfoglycolsaurem Aethyl*) iden-

*) Diese Annalen CXXIV, 51*.

tisch sein, was aber nach seiner Beschreibung der Eigenschaften desselben entschieden nicht der Fall sein kann. In welcher Beziehung beide Körper zu einander stehen, läfst sich bis jetzt nicht übersehen.

Herr Dr. Lossen hat auf meine Veranlassung den Thioglycolsäureäther direct aus Monochloressigsäureäther und Natriumsulfhydrat darzustellen versucht, ist hierbei aber zu andern unerwarteten Resultaten gekommen.

Giefst man eine alkoholische Lösung von Natriumsulfhydrat allmälig in Monochloressigsäureäther, so findet die Zersetzung unter merklicher Erhitzung sofort statt. Chlornatrium scheidet sich in reichlicher Menge aus. Hat man äquivalente Mengen beider Körper allmälig gemischt und die Mischung sechs bis acht Stunden im Wasserbade im Kochen erhalten, so kann man nach Abdestilliren des Alkohols durch Waschen mit Wasser einen Aether abscheiden, der durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt bei circa 260° C. übergeht. Diese Substanz hat also einen um circa 100° C. höheren Kochpunkt, als der Thioglycolsäureäther.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2100 Grm. lieferten 0,3121 Grm. Kohlensäure und 0,1104 Grm. Wasser.

II. 0,2385 Grm. gaben 0,3014 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,53 | 40,44 | 6 C |
| Wasserstoff | 5,84 | 5,62 | 10 H |
| Sauerstoff | 36,23 | 35,96 | 4 O |
| Schwefel | 17,40 | 17,98 | 1 S |
| | 100,00 | 100,00. | |

Nach dieser Analyse ist die Substanz die Aethylthiodiglycolsäure, oder, falls die Thiodiglycolsäure, wie es wohl möglich ist und aus den Eigenschaften der analysirten Substanz hervorzugehen scheint, eine einbasische Säure sein te, der Thiodiglycolsäureäther.

Bis jetzt habe ich diesen Körper nur wenigen Versuchen unterworfen. Vorläufig will ich nur anführen, dafs wässerige alkalische Flüssigkeiten in der Kälte nicht merklich darauf einwirken, während in der Kochhitze Auflösung erfolgt. So löst auch schon kochendes Barytwasser diesen Körper auf und beim Verdunsten der durch Kohlensäure von Baryt befreiten, alkalisch reagirenden Flüssigkeit im Wasserbade scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches Salz in kleinen feinen, selbst unter dem Mikroscop kaum erkennbaren Nädelchen aus.

Ich habe diese Verbindung einer vorläufigen Analyse unterworfen, aus der hervorgeht, dafs sie in der That der thiodiglycolsaure Baryt ist. Dieselbe geschah in derselben Weise, wie die des thioglycolsauren Baryts; nur erhitzte ich den Rückstand im Schiffchen so stark und anhaltend im Sauerstoffstrom, bis vollkommene Verbrennung der Kohle erzielt war.

0,2527 Grm. lieferten 0,1242 Grm. Kohlensäure und 0,0336 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,0400 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,1408 Grm. kohlensaurer Baryt.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 16,80 | 16,84 | 4 C |
| Wasserstoff | 1,48 | 1,43 | 4 H |
| Baryum | 48,08 | 48,07 | 1 Ba |
| Sauerstoff | 33,64 | 22,44 | 4 O |
| Schwefel | | 11,22 | 1 S |
| | 100,00 | 100,00. | |

Durch Zersetzung des Aethers mittelst Barythydrat entsteht also in der That das Barytsalz der Thiodiglycolsäure. Allein in diesem Salze sind zwei Atome Wasserstoff des Säurehydrats durch Baryum vertreten und demnach sollte die Flüssigkeit, aus der dasselbe entstanden ist, nicht ein neutraler Aether, sondern eine Aethersäure sein. Es ist

indessen möglich, dafs das eine Atom Wasserstoff, welches aufser dem Aethyl durch Baryum ersetzt werden kann, nur wegen der diaffinen Natur dieses Metalls ausgeschieden wird, dafs es in dem Aether oder der Aethersäure selbst durch monaffine Metalle nicht oder schwierig vertreten werden kann. Dafür spricht der Umstand, dafs die Lösung des thiodiglycolsauren Baryts alkalisch reagirt.

Schüttelt man diesen Aether mit einem Ueberschufs von wässerigem Ammoniak, so löst er sich in der Kälte langsam und allmälig darin auf, schnell im Kochen. Beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade bleibt ein syrup- oder extractartiger Rückstand, dessen Lösung in verdünntem Alkohol sofort einen Niederschlag von Platinsalmiak giebt, wenn Platinchlorid hinzugefügt wird. Löst man den Aether dagegen in einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol auf, so scheiden sich allmälig sehr kleine Kryställchen aus, welche unter dem Mikroscop als sehr kleine flache Nadeln erscheinen, welche oft in gröfserer Anzahl so verwachsen sind, dafs an einem gröfseren Krystall eine Menge kleinere unter einem Winkel von 120° angeheftet sind. Auch diese Verbindung, wenn mit Alkohol gewaschen, giebt unmittelbar mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, ist also kein Amid, sondern ein Ammoniaksalz.

Diese unvollständigen Mittheilungen genügen, um darzuthun, dafs die in dem beschriebenen Aether enthaltene Säure mit E. Schulze's Monosulfacetsäure*) identisch ist.

---

Bei der Einwirkung basischer Substanzen auf den Sulfocyanessigsäureäther findet eine ganz andere Zersetzung statt. Stets färbt sich die Flüssigkeit aufserordentlich dunkelbraun; indessen geschieht diefs nicht unmittelbar nach der Einwir-

---

*) Beilstein u. Fittig's Zeitschr. f. Chemie, 1865, S. 76*.

kung der Basis, sondern erst allmälig, so dafs die Luft diese Färbung zu bewirken scheint.

So verhält sich Kalihydrat, Natronhydrat und auch Ammoniak. Die Mischung des Aethers mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erwärmt sich beim Schütteln merklich und färbt sich tief dunkelroth, wird aber nach längerer Zeit vollkommen undurchsichtig und braunschwarz. Hat man nur so viel der Ammoniakflüssigkeit angewendet, als nöthig, um die vollkommene Lösung zu bedingen, so scheiden sich undeutliche Kryställchen aus, welche aber sehr dunkel, fast schwarz gefärbt sind und nur äufserst schwierig unter bedeutendem Verlust farblos erhalten werden können. Läfst man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so bleibt aufser den Krystallen eine fast schwarz erscheinende, extractartige Masse zurück. Im Wasser löst dieser Rückstand sich nicht ganz auf, die Lösung aber entwickelt mit Natronhydrat Ammoniak. Wird die Lösung nochmals im Wasserbade eingedampft, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich wieder nicht ganz in Wasser löst, vielmehr eine braune amorphe Substanz zurückläfst. Die so erhaltene Lösung giebt mit Säuren einen braunschwarzen, amorphen Niederschlag, während sich die Flüssigkeit orangegelb färbt.

Barythydrat löst den Aether ebenfalls mit gelber, nach und nach dunkel werdender Farbe. Kocht man die Lösung nach Uebersättigung mit Kohlensäure, so färbt sie sich tief dunkelbraunroth, während ein fast schwarzer Barytniederschlag entsteht, der Kohlensäure, Baryterde und eine organische Substanz enthält. Dampft man die Lösung ein, so bleibt eine braunschwarze Masse zurück, die sich theilweise in Wasser leicht auflöst.

Die Producte, welche durch Zersetzung des Aethers mittelst basischer Substanzen entstehen, sind theils defshalb schwierig zu untersuchen, weil sie wenig geneigt sind,

krystallisirbare Verbindungen zu bilden, und ganz besonders weil eine dunkel gefärbte amorphe Substanz, die in Alkalien löslich ist, durch Säure aber gefällt wird, ein Hauptproduct zu sein scheint.

Auch ein Versuch, mittelst Bleioxydhydrat den Aether zu zersetzen, führte zu keinem günstigen Resultat. Allerdings hinterblieb einmal, als ich das Product der Zersetzung der Mischung einer kleinen Probe desselben mit trockenem Bleioxydhydrat durch anhaltende Einwirkung einer Temperatur von 100° C., wobei sich merkliche Mengen Ammoniak entwickelten, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung eingedampft hatte, eine krystallisirbare, schwer lösliche, in unregelmäfsigen sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Substanz. Bei allen übrigen Versuchen aber bildete sich dieser Körper nicht wieder, sondern es entstand eine syrupartige Säure, die in krystalisirbare Substanz überzuführen mir nicht gelang.

Ein Versuch, Glycolsäure in den Producten zu finden, lieferte nicht das gewünschte Resultat. Dafs aber die Substanz noch Schwefel enthielt, konnte leicht bewiesen werden. Silber- und Quecksilber- und Bleisalze geben mit der neutralisirten Säure in der Hitze schwarz werdende Niederschläge, die durch Kochen dort mit Salpetersäure, hier mit Königswasser gelöst werden, und in diesen Lösungen bewirkt nun salpetersaurer Baryt die Fällung von schwefelsaurem Baryt. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dieser Säure sofort tief roth gefärbt. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht.

Die Schwierigkeiten, welche sich auch dem Studium dieser Zersetzung entgegenstellen, namentlich der Umstand, dafs unter vollkommen gleichen Verhältnissen ganz verschiedene Resultate erhalten wurden, machte es mir bisher

unmöglich, bei der geringen Menge des mir zu Gebote stehenden Materials näheren Aufschufs über dieselbe zu gewinnen.

Halle, den 12. August 1865.

---

## Ueber die Constitution der Niobverbindungen; von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Marignac hat durch den Nachweis, dafs das Unterniobchlorid und die Unterniobfluorid-Verbindungen Sauerstoff enthalten müssen, die ganze Geschichte der Niobverbindungen in glücklicher Weise vereinfacht. Wir unsererseits haben schon vor längerer Zeit versucht, durch die Bestimmung der Dampfdichte der chlorhaltigen Niobverbindungen ein neues Licht in die Geschichte der Verbindungen des Niobs zu bringen, und seiner Zeit **) die Dampfdichte des Niobchlorids veröffentlicht, wobei wir, wie für das Tantalchlorid, uns auf die Angabe der gefundenen Zahlen beschränkten.

Das Niobchlorid siedet bei 241°, welche Temperatur sich während der ganzen Dauer der Destillation nicht ändert. Seine Dampfdichte ist, bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers bestimmt, = 9,6. H. Rose's Formel $NbCl_2$ verlangt für eine Condensation auf 2 Volume 8,6; die Differenz von $^1/_9$ zwischen der gefundenen und der berechneten Dampfdichte läfst sich nicht Versuchsfehlern zuschreiben. Nimmt man Marignac's neue Formel $Nb_2Cl_5$ (wo Nb = 47) an, so berechnet sich die Dampfdichte für eine Condensation

*) Gekürzt aus Compt. rend. LX, 1221.

**) Compt. rend. LVI, 894 (diese Annalen CXXVII, 279).

auf 4 Volume zu 9,4, und die Differenz zwischen diesen Zahlen 9,6 und 9,4 fällt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler *).

Das Unterniobchlorid, nach H. Rose $Nb_2Cl_3$ (Nb = 48,3), st nach Marignac ein Oxychlorid $Nb_2O_2Cl_3$ (Nb = 47). Es handelte sich für uns hauptsächlich um die Untersuchung dieses Körpers, dessen Eigenschaften übrigens sehr bemerkenswerthe sind. Das Unterniobchlorid, oder richtiger nach der jetzt erlangten Erkenntnifs das Nioboxychlorid, ist ein in seideartigen, farblosen, sehr voluminösen Büscheln krystallisirender Körper, welche Eigenschaft das Einfüllen desselben in unsere Apparate sehr erschwerte. Es schmilzt nicht unter gewöhnlichem Druck, aber es verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche von 400° nicht weit entfernt sein kann, denn im Schwefeldampf nimmt es sehr kurze Zeit bevor der Schwefel in vollem Kochen ist, Dampfform an. Wir haben indessen doch seine Dampfdichte in dem Dampf von siedendem Schwefel (440°) bestimmt, und die so erhaltene Zahl dann noch durch einen in Cadmiumdampf (860°) ausgeführten Versuch controlirt. Es wurden hierbei zwei ganz übereinstimmende Zahlen erhalten: 7,87 bei dem ersten, 7,89 bei dem zweiten Versuch.

Aber um mit einer Substanz, die so schwer zu handhaben ist wie das Unterniobchlorid, zu so übereinstimmenden Zahlen zu gelangen, mufs man besondere Vorsichtsmafsregeln und zahlreiche Correctionen anwenden.

Die oft wiederholt in Wasserstoffgas destillirte und

*) Marignac (Archives des sciences physiques et naturelles XXIII, 278) fand bei der Untersuchung von Niobchlorid, welches ihm Deville mitgetheilt hatte, dafs 100 Th. desselben 65,28; 65,23; 65,22 Chlor enthielten und 49,39; 49,34 Niobsäure ergaben; nach der Formel $NbCl_5$ (wo Nb = 94) berechnen sich 65,38 Chlor und 49,35 Niobsäure. Die aus diesem Chlorid durch Zersetzung desselben mit Wasser dargestellte Niobsäure erwies sich als ganz identisch mit der aus dem weifsen Oxychlorid (dem s. g. Unterniobchlorid) erhaltenen s. g. Unterniobsäure. *D. R.*

durch ihre verschiedene Flüchtigkeit von dem Niobchlorid $Nb_2Cl_5$ getrennte Substanz wird so rasch wie möglich in die Glas- oder Porcellanballons gebracht, welche zu den Versuchen dienen sollen. Operirt man in Schwefeldampf, so mufs man die Destillation dieses Körpers lange fortsetzen und den Ballon im Schwefeldampf erhalten, bis keine Spur verdichtbarer Substanz mehr aus der ausgezogenen Röhre entweicht. Nach beendigter Destillation öffnet man den Ballon in ausgekochtem Wasser, welches etwas Kali gelöst enthält, und analysirt in der zu beschreibenden Weise die Substanzen, welche bei dem Schütteln mit dem wässerigen Kali gelöst oder suspendirt werden. Selbstverständlich bestimmt man die Gewichte, die Volume, den Druck und die Temperatur wie gewöhnlich. Bei dem Filtriren der verdünnten Kalilösung bleibt unlösliche Unterniobsäure zurück; sie stammt von der Zersetzung des Unterniobchlorids durch die Feuchtigkeit der Luft, welche es bei der vorhergehenden Manipulation aufgenommen hatte. Die durch die Einwirkung des Unterniobchlorids auf die verdünnte Kalilösung gebildete Unterniobsäure ist hingegen vollständig als unterniobsaures Kali gelöst.

Die unlösliche Unterniobsäure wird auf einem Filter gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; ihr Gewicht ist von dem des Dampfes abzuziehen, Die filtrirte und sehr verdünnte Flüssigkeit wird in geschlossenem Gefäfse und bei einer Temperatur von etwa $60^0$ mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salpetersäure behandelt; Unterniobsäure scheidet sich aus, welche man auf einem Filter sammelt, wascht, glüht und wägt. Zu der filtrirten schwach sauren Lösung setzt man salpetersaures Silber, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und sammelt und wägt das Chlorsilber unter Beachtung der für die Bestimmung des Chlors gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln. — Auf diese Art wurden die folgenden Resultate erhalten :

I. Im Schwefeldampf (440°) : Dampfdichte des Nioboxychlorids 7,87. Die im Ballon enthaltene Substanz betrug 1,179 Grm.; sie ergab 0,5703 Grm. Chlor und 0,7380 Grm. Unterniobsäure.

II. Im Cadmiumdampf (860°) : Dampfdichte des Nioboxychlorids 7,89. Die im Ballon enthaltene Substanz betrug 0,682 Grm.; sie ergab 0,3344 Grm. Chlor und 0,4160 Grm. Unterniobsäure.

Nach Marignac's Formel $Nb_2O_2Cl_3$ berechnet sich die Dampfdichte bei Annahme von Nb = 47 nach Marignac zu 7,5, bei Annahme von Nb = 48 nach H. Rose zu 7,6.

Und ferner hat man für 100 Nioboxychlorid :

| | Gefunden | | | Nach |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | im Mittel | Marignac |
| Chlor | 48,6 | 49,1 | 48,9 | 49,4 |
| Unterniobsäure | 63,0 | 60,0 | 61,5 | 61,7 |

Man darf unter solchen Umständen nicht hoffen, Zahlen zu erhalten, welche noch gröfsere Uebereinstimmung mit den von Marignac veröffentlichten ergeben. In der That ist :

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| Niob | 43,2 | $Nb_2$ | 43,3 |
| Chlor | 48,9 | $Cl_3$ | 49,4 |
| Sauerstoff | 7,3 | $O_2$ | 7,3 |
| | 99,4 | | 100,0. |

Einen directen Nachweis, dafs im Nioboxychlorid Sauerstoff enthalten ist, versuchten wir, indem wir Magnesium als Reductionsmittel auf das Nioboxychlorid einwirken liefsen. Der Versuch gelingt sehr gut, vorausgesetzt dafs man die Temperatur nicht überschreitet, für welche sich voraussetzen läfst, dafs das Nioboxyd selbst durch das Magnesium reducirt werden könne. Wir liefsen in einem Glasrohr einen Ueberschufs von Nioboxychlorid über 790 Milligrm. ganz reines Magnesium streichen, das in Form feiner Drähte angewandt wurde. Die Gewichtszunahme dieses deutlich angegriffenen Magnesiums betrug 135 Milligrm. Bei der Behandlung des Productes mit Wasser löste sich reines

Chlormagnesium ohne eine Spur Oxyd (es ergab 75,0 pC. Cl und 25,3 pC. Mg), und aufserdem wurde eine violettbraune niedrigere Chlorverbindung erhalten, welche 7 Milligrm. Chlor enthielt und eine der des Chlors nahezu gleiche Menge Unterniobsäure gab. — Das Magnesium und das Platinschiffchen, in welchem es sich bei dem Versuche befand, waren mit kleinen Krystallen bekleidet, die durch Wasser nicht verändert werden, dem regulären System anzugehören scheinen, sehr glänzend sind und an der Luft zum Rothglühen erhitzt sich unter stärkerem Erglühen zu Unterniobsäure umwandeln. Nach der Gewichtszunahme zu urtheilen, welche diese Substanz bei dem Erhitzen an der Luft erleidet, mufs sie Sauerstoff enthalten, aber die von uns bei dem Arbeiten mit einer sehr geringen Menge Substanz erhaltenen Zahlen gestatten uns noch nicht eine definitive Schlufsfolgerung. Der Eine von uns hat in einer bald zu veröffentlichenden Untersuchung bei Behandlung des unterniobsauren Kali's mit Natrium im Entstehungszustand eine ganz ähnliche Substanz erhalten : schöne würfelförmige Krystalle, deren unter sich unter 90° geneigte Flächen alle durch Verwachsung hohl sind. Er hatte früher die so erhaltene Substanz für das Niobium selbst gehalten, weil sie durch Chlor zu Unterniobchlorid umgewandelt wird. Die im Vorhergehenden dargelegten Versuche lassen natürlich Zweifel bezüglich der Einfachheit dieser Substanz sich erheben, die wohl zu dem wahren Niobium in derselben Beziehung stehen könnte, wie Peligot's Uranyl zu dem Uranium.

Die Schlufsfolgerungen, welche wir aus den hier mitgetheilten Thatsachen und Analysen ziehen, sind die folgenden : *1*) H. Rose's Unterniobchlorid ist als ein Oxychlorür zu betrachten; *2*) alle die dem Niobium zugeschriebenen aufserordentlichen Eigenschaften lassen sich als gewöhnliche erklären.

# Ueber die acetopyrophosphorsauren Salze; von *N. Menschutkine* *).

Die phosphorige Säure oxydirt sich leicht unter Umwandlung zu Phosphorsäure. Die acetopyrophosphorige Säure, über deren Darstellung und Eigenschaften ich früher Mittheilung gemacht habe**), wird auch durch Oxydationsmittel leicht zu Acetopyrophosphorsäure umgewandelt.

Behandelt man die acetopyrophosphorige Säure mit Salpetersäure in einer Platinschale im Wasserbad, so oxydirt sie sich nicht unter Bildung von Phosphorsäure, sondern sie liefert eine weifse krystallinische Masse. Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Masse zur Analyse geeignete Verbindungen zu erhalten. Ich habe dann ein anderes Oxydationsmittel, das Wasserstoffhyperoxyd, angewendet.

*Acetopyrophosphorsaurer Baryt*, $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_7 + 2H_2O$. — Man löst Baryumhyperoxyd in gerade so viel verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, als nöthig ist um eine klare Lösung zu erhalten, und setzt die letztere zu in Wasser gelöstem acetopyrophosphorigsaurem Kali. Es bildet sich zuerst kein Niederschlag, aber wenn man mit einem Glasstab umrührt, sieht man einen deutlich krystallinischen Niederschlag entstehen. Rührt man die Flüssigkeit nicht um, so bilden sich die Krystalle erst im Verlauf einiger Stunden. Unter dem Mikroscop kann man die Krystallform nicht genau erkennen. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wascht ihn mit Wasser. Bei der Analyse (der Phosphor wurde nach Carius' Verfahren bestimmt) ergab er die Zusammensetzung :

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $P_2$ | 62 | 17,46 | 18,28 |
| $C_2$ | 24 | 6,76 | 7,06 |
| $H_4$ | 4 | 1,12 | 2,22 |
| $Ba_2$ | 137 | 38,59 | 38,04 |
| $O_8$ | 128 | 36,07 | — |
| | 355 | 100,00 | |
| $2H_2O$ | | 9,20 | 9,07. |

*) Bulletin de la Société chimique de Paris, 1865, III, 269.

**) Diese Annalen CXXXIII, 317.

Der acetopyrophosphorsaure Baryt ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in verdünnten Säuren. Dieses Salz diente mir als Ausgangspunkt für die Darstellung des Bleisalzes und des Silbersalzes.

*Acetopyrophosphorsaures Blei*, $P_2(C_2H_3O)Pb_3O_7$. — Man löst das im Vorstehenden beschriebene Salz in verdünnter Salpetersäure, fällt den Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure aus, neutralisirt die Salpetersäure genau mit Ammoniak und fällt mit essigsaurem Blei. Es bildet sich ein weifser Niederschlag von acetopyrophosphorsaurem Blei, welcher unlöslich in Wasser aber leichtlöslich in verdünnter Salpetersäure ist. Er ergab 57,78 pC. Blei, während sich nach der oben angegebenen Formel 58,86 pC. berechnen.

Das *acetopyrophosphorsaure Silber*, $P_2(C_2H_3O)Ag_3O_7$, ist nach demselben Verfahren wie das Bleisalz erhalten worden, unter Anwendung von salpetersaurem Silber an der Stelle des essigsauren Blei's. Das Silbersalz ist ein weifser, etwas gelblich werdender Niederschlag. Es löst sich ohne Zersetzung in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und auch in verdünnter Salpetersäure. Wenn man hingegen auf das getrocknete Salz einige Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit giefst, so geht Lösung vor sich, aber ein Theil des Silbers wird reducirt und bleibt als schwarzes Pulver in der Flüssigkeit. Gefunden wurden in diesem Salz 12,30 pC. Phosphor und 59,56 pC. Silber, während sich nach der oben gegebenen Formel 11,46 pC. Phosphor und 59,88 pC. Silber berechnen.

Durch Kochen mit Alkalien und Säuren wird die Acetopyrophosphorsäure sehr schwierig zu Phosphorsäure umgewandelt. Diese Umwandlung wird aber leicht bewirkt durch schmelzendes Kali oder schmelzendes kohlensaures Natron.

Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die acetopyrophosphorige Säure wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$P_2(C_2H_3O)H_2O_5 + 2\,H_2O_2 = P_2(C_2H_3O)H_3O_7 + 2\,H_2O.$$

Es werden einfach zwei At. Sauerstoff fixirt, wie dieſs die Formeln

$$\left.\begin{matrix} P_2 \\ (C_2H_3O)H_3 \end{matrix}\right\} O_5 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} P_2O_2 \\ (C_2H_3O)H_3 \end{matrix}\right\} O_5$$

Acetopyrophosphorige Säure — Acetopyrophosphorsäure

zeigen. — Diese Untersuchung ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

## Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak.

Es ist bekannt, daſs Ammoniak durch übermangansaures Kali unter Entwickelung von Stickgas zersetzt wird; es scheint aber nicht beobachtet zu sein, daſs sich hierbei zugleich viel salpetrige Säure bildet. Auch ist die Gasentwickelung nicht besonders stark. Filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit von dem gefällten Mangansuperoxydhydrat ab und verdunstet, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem und salpetrigsaurem Kali, aus dem Säuren reichlich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln. *W.*

## Zur Kenntniſs der Melilotsäure.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Zwenger.)

Ich habe gefunden, daſs die Melilotsäure, wie schon in der früheren Abhandlung *) als wahrscheinlich ausgesprochen wurde, in der That Nichts Anderes ist, als Hydrocumarsäure, indem es mir gelang, sie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Cumarinlösung künstlich darzustellen. Diese Ueberführung des Cumarins in Melilotsäure gelingt auſserordentlich leicht; das Nähere werde ich in der bald nachfolgenden Abhandlung mittheilen.

*) Diese Annalen CXXVI, 266. *D. R.*

Ausgegeben den 15. November 1865.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes drittes Heft.

# Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n+2}$;

von *Carl Schorlemmer.*

In verschiedenen früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dafs man durch Einwirkung von Chlor auf die s. g. Alkoholradicale Chloride erhält, welche identisch erscheinen mit denen, welche man auf dieselbe Weise aus den „isomeren" Kohlenwasserstoffen, welche im leichten Steinkohlenöl und im Steinöl enthalten sind und welche man als Hydrüre betrachtet, darstellen kann. Aus dieser Beobachtung zog ich den Schlufs, dafs diese Kohlenwasserstoffe nicht chemisch verschieden sind, eine Ansicht, welche, wie im Folgenden gezeigt werden wird, auch die richtige ist; ich liefs es aber dahin gestellt, ob die kleinen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften dieser isomeren Körper wesentliche sind oder nicht. Um diese letztere Frage genügend zu lösen, konnte bei der grofsen Uebereinstimmung in den chemischen und den meisten physikalischen Eigenschaften, welche diese Körper zeigen, nur eine genaue Vergleichung der ganz reinen Kohlenwasserstoffe zum Ziele führen. Die Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Steinöl, welche durch fractionirte Destillation aus einem Gemische von vielen homo-

logen Verbindungen abgeschieden werden, eignen sich nicht dazu, da man keine Garantie für ihre Reinheit hat; und dadurch wird die Auswahl, welche man treffen kann, eine sehr beschränkte; denn wie ein Blick auf nachfolgende Tabelle zeigt, ist die Zahl der bis jetzt in reinem Zustande dargestellten eine kleine, und unter diesen zeigen sich nur wenige Fälle von Isomerie.

| | | Siedepunkt | | Siedepunkt |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_6$ | Methyl | -- | Aethylwasserstoff | — |
| $C_4H_{10}$ | Aethyl | — | — | — |
| $C_5H_{12}$ | — | — | Amylwasserstoff | 30° |
| $C_6H_{14}$ | Aethyl-Butyl | 62° | Hexylwasserstoff (Dale) | 69,5° |
| $C_7H_{16}$ | Aethyl-Amyl | 90,5° | Heptylwasserstoff (Dale) | 100,5° |
| $C_8H_{18}$ | Butyl | 108° | | |
| $C_9H_{20}$ | Butyl-Amyl | 132° | | |
| $C_{10}H_{22}$ | Amyl | 158° | | |
| $C_{12}H_{26}$ | Hexyl | 202° | | |

Zu dem Zwecke, die oben gestellte Aufgabe zu lösen, habe ich folgende Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_7H_{16}$ einer genauen vergleichenden Untersuchung unterworfen, nämlich Aethyl-Amyl, Methyl-Hexyl, Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure (in Gemeinschaft mit Dale), und, der Vollständigkeit halber, auch Heptylwasserstoff aus Steinöl.

Die im Folgenden gegebenen Bestimmungen der specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4° oder geben das Gewicht eines Cubikcentimeters in Grammen; die Angaben der Siedepunkte sind mit der nöthigen Correction versehen.

### 1) *Aethyl-Amyl.*

Aethyl-Amyl, wie man es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodäthyl und Jodamyl gewinnt, enthält immer geringe Mengen von Aethyläther und Aethylamyläther, deren Bildung sich leicht erklärt, durch Spuren von Feuchtigkeit, welche schwierig ganz auszuschliefsen sind,

sowie auch durch kleine Mengen von in den Jodiden noch enthaltenen Alkoholen. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, wodurch auch Spuren von den Jodiden, welche hartnäckig anhaften, zerstört werden. Nachdem die Säuren keine weitere Einwirkung hatten, wurde mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt, und so der reine Kohlenwasserstoff als leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt, der sich in nichts von dem des Heptylwasserstoffs aus Steinöl unterscheidet; wie überhaupt alle Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n+2}$ genau denselben Geruch besitzen, nur dafs derselbe um so stärker hervortritt, je flüchtiger der Körper ist. Aethyl-Amyl siedet bei 90 bis 91°; das specifische Gewicht wurde bei 17°,5 zu 0,6819 und bei 20° zu 0,6795 gefunden.

Leitet man einen ziemlich raschen Strom von Chlorgas im zerstreuten Tageslicht in diesen Kohlenwasserstoff, so wird dasselbe im Anfange vollständig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit absorbirt; nach einiger Zeit tritt unter Erwärmung eine stürmische Entwickelung von Chlorwasserstoff ein, und von diesem Punkte an geht die Einwirkung des Chlors unter ruhiger Entbindung von Chlorwasserstoff voran.

Im directen Sonnenlichte dagegen findet sehr heftige Einwirkung statt, indem sich Kohlenstoff ausscheidet. Setzt man etwas Jod zu, so geht die Wirkung des Chlors auch im Dunklen weiter; aber es bilden sich auch leicht gröfsere Mengen von höher chlorirten Producten. Bei Anwendung von 200 bis 300 Grammen des Kohlenwasserstoffes unterbricht man den Chlorstrom nach einigen Stunden, schüttelt die Flüssigkeit mit festem Aetzkali, um Chlorwasserstoff und Feuchtigkeit zu entfernen, und destillirt den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoff ab, um denselben wiederholt auf

die eben beschriebene Weise mit Chlor zu behandeln. Aus der Gesammtmenge des chlorirten Products läfst sich leicht durch fractionirte Destillation das Chlorid $C_7H_{15}Cl$ isoliren, als farblose Flüssigkeit, welche bei 146° bis 148° siedet. Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes gaben bei 16°,5 0,8814, bei 18°,5 0,8780 und bei 22° 0,8757.

Erhitzt man dieses Chlorid mit essigsaurem Kalium und concentrirter Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 160° bis 180°, so treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie beim Chlorheptyl, das aus Heptylwasserstoff dargestellt wurde; unter Abscheidung von Chlorkalium bilden sich Heptylen und essigsaures Heptyl. Der Endpunkt der Reaction läfst sich leicht erkennen. In den erhitzten Röhren bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die untere besteht aus einer concentrirten Lösung des essigsauren Kaliums in Essigsäure, und die obere aus dem Chlorid mit wenig Essigsäure. An der Berührungsfläche der beiden Schichten scheidet sich das Chlorkalium aus und sinkt allmählig in den unteren Theil der Röhre hinab; sobald sich kein Salz mehr an der Grenzfläche ausscheidet, ist die Reaction beendet. Man verdünnt nun den Röhreninhalt mit Wasser, wascht die aufschwimmende Flüssigkeit, trocknet dieselbe mit Chlorcalcium und trennt Heptylen und essigsaures Heptyl durch mehrere Destillationen.

Das Heptylen wurde nach wiederholter Rectification über Natrium als farblose, bewegliche, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 93° bis 95° siedet und bei 12°,5 das specifische Gewicht 0,7060 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1799 Substanz gab 0,5640 Kohlensäure und 0,2380 Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 85,7 | 85,50 |
| $H_{14}$ | 14 | 14,3 | 14,64 |
| | 98 | 100,0 | 100,14 |

Der Siedepunkt der nach Abscheidung des Heptylens überbleibenden Flüssigkeit steigt rasch über 170°, und zwischen 178° und 180° destillirt reines essigsaures Heptyl, als farblose, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 16°,5 zu 0,8707 gefunden wurde, und welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab :

0,2015 Substanz gab 0,5055 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 68,35 | 68,42 |
| $H_{18}$ | 18 | 11,39 | 11,52 |
| $O_2$ | 32 | 20,26 | — |
| | 158 | 100,00 | |

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird dieser Aether leicht zersetzt; der abgeschiedene Heptylalkohol wurde über Chlorcalcium getrocknet und über ein Stückchen Natrium rectificirt. Dieser Alkohol besitzt einen dem Hexylalkohol ähnlichen Geruch, welcher aber auch etwas an Octylalkohol erinnert; der früher von mir beschriebene Heptylalkohol aus Heptylwasserstoff riecht etwas verschieden, nicht so rein und durchdringend *). Die aus Aethyl-Amyl

*) Um diese Alkohole, sowie den im Nachfolgenden beschriebenen, mit dem von Bouis und Carlet aus Oenanthol dargestellten Heptylalkohol zu vergleichen, erhitzte ich ein Gemisch von Oenanthol und Eisessig mit Zink in einer starken Flasche im Wasserbade. Die Flasche war mit einer zweischenkeligen Röhre versehen, deren längerer Schenkel in eine 500 MM. hohe Quecksilbersäule tauchte. Nach mehrtägiger Digestion wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation zeigte sich, dafs der gröfste Theil aus einer über 200° siedenden Flüssigkeit bestand; ich erhielt nur eine kleine Menge, welche zwischen 180° und 190° destillirte und deren Geruch nur entfernt an essigsaures Heptyl erinnerte. Dieselbe wurde mit concentrirter Kalilauge erhitzt, wobei sie sich stark bräunte; bei der Destillation wurden 2 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche, über etwas Natrium

erhaltene Verbindung siedet bei 163° bis 165° und hat bei 13°,5 das specifische Gewicht 0,8291; die Analyse ergab:

0,2435 Substanz gab 0,6455 Kohlensäure und 0,3075 Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 72,4 | 72,30 |
| $H_{16}$ | 16 | 13,8 | 14,03 |
| O | 16 | 13,8 | — |
| | 116 | 100,0 | |

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Alkohol unter Erwärmung und schwacher Bräunung auf; aber das Baryum- und Kaliumsalz, welches ich aus der mit Wasser verdünnten Lösung darzustellen suchte, wurden nur als gummiartige Massen erhalten, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösten, sich aber durchaus nicht zum Krystallisiren bringen liefsen. Die kleine Menge des erhaltenen Alkohols erlaubte mir nicht, den Versuch mit gröfseren Quantitäten zu wiederholen, was wohl bessere Resultate ergeben hätte.

Um die Oxydationsproducte des Alkohols zu studiren, wurde derselbe in einer Retorte mit zweifach-chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintritt, welche jedoch bald nachläfst; es wurde dann abdestillirt, das saure Destillat mit

---

rectificirt, zwischen 168° und 168° überging und deren Geruch dem des Heptylalkohols ähnelte. Das specifische Gewicht war aber viel geringer, nämlich nur 0,795 bei 15°, und die Analyse ergab Zahlen, welche durchaus nicht mit der Zusammensetzung des Heptylalkohols stimmten, sondern aus denen sich nur die Formel $C_{14}H_{30}O$ berechnen liefs.

| | Berechnet | Gefunden 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| C | 78,5 | 78,4 | 78,4 |
| H | 14,0 | 14,3 | 14,4 |
| O | 7,5 | — | — |
| | 100,0 | | |

Die geringe Menge der Substanz, welche vielleicht ein Gemisch war, verhinderte mich, die Sache weiter zu verfolgen.

Sodalösung geschüttelt und das nicht gelöste Oel wiederholt mit der oxydirenden Mischung behandelt. Die Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes wurde im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das saure Destillat, auf welchem eine ölige Schicht schwamm, wurde, um Spuren von übergerissener Schwefelsäure zu entfernen, rectificirt. Die so erhaltene reine Säure ist Oenanthylsäure, wie der Geruch sowohl, als die Analysen des Silbersalzes nachweisen.

1) 0,2320 dieses Silbersalzes, welches durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber als weifser flockiger Niederschlag erhalten wurde, gab 0,1065 Silber.

2) 0,1790 Silbersalz, welches durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt wurde, gab 0,0816 Silber.

| Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|
| $C_7H_{13}AgO_2$ | 1. | 2. |
| 45,57 pC. Ag | 45,73 | 45,59 |

Bei der Oxydation des Alkohols tritt im Anfange ein starker Geruch nach Oenanthol auf; nach der Behandlung des letzten Destillates mit Sodalösung blieb eine geringe Menge einer leichten Flüssigkeit zurück, welche stark nach Oenanthol roch und mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium zu einem Krystallbrei erstarrte, wobei einige Tröpfchen einer angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit zurückblieben.

### 2) *Methyl-Hexyl.*

Methyl-Hexyl (Methyl-Caproyl) wurde schon von Wurtz durch Electrolyse eines Gemisches von essigsaurem und önanthylsaurem Kalium dargestellt, aber nur in geringer Menge und in unreinem Zustande erhalten *). Ich bediente mich zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes derselben

*) Diese Annalen XCVI, 372.

Methode und kann nur alle Angaben von Wurtz bestätigen. Die kleine Menge aromatisch riechenden Oels, zu dessen Gewinnung 120 Gramm von önanthylsaurem Kalium verwendet wurden, ward zur weiteren Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei Schwärzung und reichliche Enwickelung von schwefliger Säure eintrat. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Destillat genau wie Aethyl-Amyl mittelst Salpetersäure, Aetzkali und Natrium behandelt und sodann durch fractionirte Destillation der Kohlenwasserstoff $C_7H_{16}$ von dem in gröfster Menge vorhandenen Hexyl $C_{12}H_{26}$ getrennt. Methyl-Hexyl siedet bei 89° bis 91° und hat bei 19° das specifische Gewicht 0,6789. Es wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,2002 Substanz gab 0,6150 Kohlensäure und 0,2900 Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 83,78 |
| $H_{16}$ | 16 | 16,10 |
| | 100 | 99,88. |

Die geringe Menge, welche ich erhielt, war nur hinreichend, um obige Eigenschaften festzustellen, welche sehr nahe mit denen von Aethyl-Amyl stimmen, und ich halte diese beiden Kohlenwasserstoffe für identisch, obgleich ich die Reactionen des Methyl-Hexyls nicht untersuchen konnte.

### 3) *Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure;*
von *C. Schorlemmer* und *R. S. Dale.*

Der eine von uns hat in einer früheren Mittheilung gezeigt *), dafs man durch Erhitzen von Azelaïnsäure mit Aetzbaryt ein aromatisch riechendes Destillat erhält, welches der Hauptmenge nach aus dem Kohlenwasserstoff $C_7H_{16}$ besteht, welchen man durch geeignete Behandlung mit Sal-

*) Diese Annalen CXXXII, 247.

petersäure u. s. w. leicht isoliren kann *). Indem wir eine grofse Menge von Ricinusöl mit Salpetersäure oxydirten,

*) Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Azelaïnsäure bilden sich neben Heptylwasserstoff noch mehrere andere Körper, und es gelang uns, einen derselben zu isoliren. Destillirt man nämlich das Rohproduct mit Wasser, so geht hauptsächlich der Kohlenwasserstoff $C_7H_{16}$ über und die zurückbleibende Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche von einem braunen, aromatisch riechenden Oele durchtränkt ist. Durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol, worin das Oel wenig löslich ist, läfst sich der feste Körper leicht rein erhalten. Derselbe krystallisirt in kleinen, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind, sich leicht in Alkohol und Aether lösen und in Wasser unlöslich sind. Die Snbstanz schmilzt bei 41° bis 42°, erstarrt wieder bei 40°, und destillirt ohne Zersetzung bei 283° bis 285° (nicht corrigirt). Die Analyse ergab 85,77 pC. Kohlenstoff und 14,40 pC. Wasserstoff; der Körper ist demnach ein Kohlenwasserstoff der Reihe $C_nH_{2n}$. Die kleine Menge erlaubte leider keine Bestimmung der Dampfdichte. Setzt man Brom tropfenweise zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoff, so verbinden sich beide Körper unter Erwärmung zu einer beinahe farblosen, schweren öligen Flüssigkeit, welche ähnlich wie Aethylenbromid riecht. Leider ging die gröfste Menge dieses Bromids durch einen unglücklichen Zufall verloren und nur eine kleine Menge blieb übrig, welche, um einen Ueberschufs von Brom zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge behandelt worden war, wobei aber Zersetzung eingetreten zu sein scheint, indem sich der Geruch gänzlich geändert hatte. Diese Bromverbindung wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, der Aether durch gelindes Erwärmen und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt und so eine kleine Menge einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit erhalten, welche gerade zu einer Brombestimmung hinreichte. Die Analyse ergab 25,8 pC. Brom. Dem Siedepunkt nach erscheint es wahrscheinlich, dafs die Molecularformel des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{32}$ ist, und nimmt man an, dafs dem Bromid $C_{16}H_{32}Br_2$ durch die Natronlauge HBr entzogen worden, so wäre die analysirte Verbindung $C_{16}H_{31}Br$, welche Formel 26,4 pC. Brom verlangt. Der Kohlenwasserstoff ist daher wahrscheinlich isomer mit Ceten.

verschafften wir uns gegen 500 Gramm reine Azelaïnsäure, woraus wir 30 Gramm des Kohlenwasserstoffes $C_7H_{16}$ erhielten, welcher, wie früher, keinen constanten Siedepunkt hatte, sondern zwischen 95° und 100° destillirte. Durch mehrere fractionirte Destillationen wurde daraus eine geringe Menge von Hexylwasserstoff abgeschieden, welcher von der der Azelaïnsäure noch anhaftenden Suberinsäure herrührte. Der so erhaltene reine Heptylwasserstoff siedet constant bei 100°,5 und hat bei 20°,5 das specifische Gewicht 0,6840. Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Resultate erhalten :

| | |
|---|---|
| Ballon mit Luft . . . . . | 7,5660 |
| Temperatur der Luft . . . . . | 16°,5 |
| Ballon mit Dampf . . . . . | 7,7830 |
| Temperatur beim Zuschmelzen . . | 140° |
| Capacität des Ballons . . . . . | 115,5 CC. |

| Berechnete Dampfdichte | Gefunden |
|---|---|
| 3,46 | 3,63 |

Chlor greift diesen Kohlenwasserstoff im zerstreuten Tageslichte leicht an, und man erhält, wenn man denselben auf die nämliche Weise, wie beim Aethyl-Amyl angegeben ist, behandelt, neben einer kleinen Menge von höher chlorirten Producten, vorzugsweise das Chlorid $C_7H_{15}Cl$, als farblose Flüssigkeit, welche genau denselben Geruch besitzt, wie das aus Aethyl-Amyl dargestellte Chlorid, aber bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 151° bis 153° siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 18°,5 zu 0,8737 und bei 20° zu 0,8725 gefunden.

0,3045 Substanz gab 0,3165 Chlorsilber und 0,0045 Silber.

| Berechnet für $C_7H_{15}Cl$ | Gefunden |
|---|---|
| 26,40 pC. Cl | 26,20 pC. |

Wird dieses Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und essigsaurem Kalium auf 160° bis 180° erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium aus und es bildet sich vorzugsweise essigsaures Heptyl, neben einer kleinen Menge von

Heptylen, während das Chlorid aus Aethyl-Amyl beide Körper in ungefähr gleichen Mengen liefert. Die vollständige Zersetzung findet auch in kürzerer Zeit statt. Beide Verbindungen wurden, wie oben angegeben, gereinigt.

Das so erhaltene Heptylen ist eine farblose, bewegliche, lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 95° bis 97° siedet, bei 19°,5 das specifische Gewicht 0,7026 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1952 Substanz gab 0,6130 Kohlensäure und 0,2510 Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 85,7 | 85,65 |
| $H_{14}$ | 14 | 14,3 | 11,28 |
| | 98 | 100,0 | 99,93 |

Das essigsaure Heptyl gleicht vollkommen dem aus Aethyl-Amyl dargestellten; es siedet bei 180° bis 182° und hat bei 16° das specifische Gewicht 0,8605; es wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,2446 Substanz gab 0,6135 Kohlensäure und 0,2540 Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 68,35 | 68,40 |
| $H_{18}$ | 18 | 11,39 | 11,53 |
| $O_2$ | 32 | 20,26 | — |
| | 158 | 100,00 | |

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wurde daraus Heptylalkohol erhalten, welcher über Aetzbaryt getrocknet zwischen 164° und 167° destillirte. Das specifische Gewicht desselben wurde bei 19°,5 zu 0,8286 gefunden. Dieser Alkohol besitzt genau den Geruch des aus Aethyl-Amyl erhaltenen.

Wird derselbe mit Chromsäure oxydirt, so tritt anfänglich Geruch nach Oenanthol auf, und es bildet sich eine ölige Säure, welche den Geruch der Oenanthylsäure besitzt, als welche sie sich auch durch Analyse des durch Sättigen

mit kohlensaurem Silber daraus gewonnenen Silbersalzes auswies :

0,1205 Silbersalz gab 0,0551 Silber.

| Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$ | Gefunden |
|---|---|
| 45,57 pC. Ag | 45,72 pC. |

### 4) *Heptylwasserstoff aus Steinöl.*

Dieser Kohlenwasserstoff, welchen ich im leichten Steinkohlentheeröl und im amerikanischen Steinöl auffand, siedet meinen früheren Beobachtungen zufolge bei 98° bis 99°; Pelouze und Cahours geben 92° bis 94° als dessen Siedepunkt. Ich liefs neuerdings durch H. Wright Steinöl, welches unter 100° siedete und aus welchem der bei 98° siedende Kohlenwasserstoff zum Theil schon abgeschieden worden, wiederholt mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure behandeln und über Natrium fractionirt destilliren. Während längerer Zeit destillirte die gröfste Fraction zwischen 95° und 100°, wobei jedoch immer eine kleine Menge über 100° siedender Flüssigkeit zurückblieb. Als kein solcher Rückstand mehr beobachtet wurde, ward die Destillation so lange fortgesetzt, bis keine weitere Erniedrigung des Siedepunktes stattfand, und so zuletzt die gröfste Menge mit dem Siedepunkte 90° bis 92° erhalten. Die Analyse und Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate :

1) 0,2647 Substanz gab 0,6310 Kohlensäure und 0,2935 Wasser.
2) 0,2114 Sobstanz gab 0,6515 Kohlensäure und 0,3030 Wasser.

| | Berechnet | Gefunden 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 84,08 | 84,05 |
| $H_{16}$ | 16 | 15,93 | 15,93 |
| | 100 | 100,01 | 99,98 |

| | |
|---|---|
| 1) Ballon mit Luft . . . . | 6,8755 |
| Temperatur der Luft . . . | 10° |
| Ballon mit Dampf . . . . | 7,0135 |
| Temperatur beim Zuschmelzen | 162° |
| Capacität des Ballons . . . | 88,9 CC. |
| Zurückgebliebene Luftblase . | 0,2 CC. |

| | |
|---|---|
| 2) Ballon mit Luft . . . . . | 8,8717 |
| Temperatur der Luft . . . | 11° |
| Ballon mit Dampf . . . . | 8,5661 |
| Temperatur beim Zuschmelzen | 152° |
| Capacität des Ballons . . . | 119°,3. |

| Berechnete Dampfdichte für $C_7H_{16}$ | Gefunden 1) | 2) |
|---|---|---|
| 3,46 | 3,45 | 3,46. |

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab 0,7259 bei 0°, 0,7148 bei 15°, 0,6999 bei 32° und 0,6867 bei 48°; dasselbe ist demnach nicht verschieden von dem des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs, welches ich bei 15°,5 zu 0,7149 fand. Es gelang mir nicht, dasselbe weiter zu erniedrigen; nach Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Salpetersäure und mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in der Wärme und Rectification über Natrium ergab sich das specifische Gewicht bei 21° zu 0,7072. Pelouze und Cahours geben für ihren Kohlenwasserstoff die viel niedrigere Zahl 0,6995 bei 15°. Neuerdings hat Warren einige Angaben über die Kohlenwasserstoffe im pennsylvanischen Steinöl veröffentlicht *), welche derselbe nach einer neuen Methode, die er als fractionirte Condensation bezeichnet, isolirt hat; hiernach sollen im Steinöl zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen enthalten sein, deren isomere Glieder einen Unterschied von ungefähr 7° in den Siedepunkten zeigen. Die Richtigkeit dieser Ansicht scheint durch die von mir erhaltenen Resultate bestätigt zu werden.

Die Derivate des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs habe ich schon früher beschrieben; dieselben zeigen in ihren Eigenschaften grofse Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Heptylverbindungen, unterscheiden sich aber von

*) Memoirs of the American Academy. New Ser. Vol. IX, 166.

denselben, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe selbst, durch ein viel höheres spec. Gewicht. Diese Verschiedenheit rührt zum Theil wohl davon her, dafs dieselben noch Beimischungen enthalten, worauf die gelbliche Farbe, welche dieselben häufig im Anfange zeigen, so wie ein unangenehmer Beigeruch, der sich öfters bei denselben findet, hindeuten. Ob aber diese Verunreinigungen hinreichend sind, das spec. Gewicht um 2 bis 4 pC. zu erhöhen, scheint mir doch unwahrscheinlich; solche Beimischungen können, wie die Analysen zeigen, doch nur sehr gering sein; und die höheren spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe aus Steinöl und deren Derivate sind wohl eine wesentliche Eigenschaft derselben.

Bestimmt verschieden sind jedenfalls Aethyl-Amyl und der Kohlenwasserstoff aus Azelaïnsäure durch ihre um $10^0$ verschiedenen Siedepunkte, und eben so die entsprechenden Chloride, welche bei einer um $5^0$ verschiedenen Temperatur sieden. Auch die übrigen Derivate zeigen wenn auch geringe Unterschiede in den Siedepunkten sowohl, als auch in den spec. Gewichten. Ich halte diese Unterschiede für wesentliche, denn wenn ich auch einige dieser Körper nur in geringer Menge erhielt, so wurde doch die gröfste Sorgfalt auf ihre Reinigung verwendet; die Siedepunkte wurden mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln, unter möglichst gleichen Bedingungen mit demselben Thermometer bestimmt; eben so die spec. Gewichte, deren Angabe stets das Mittel aus mehreren, unter sich gut stimmenden Beobachtungen ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Siedepunkte und spec. Gewichte der oben beschriebenen und der aus Steinöl dargestellten Heptylverbindungen.

Heptylverbindungen

aus

| Formel | | Steinöl | Azelaïnsäure | Aethyl-Amyl | Methyl-Hexyl |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{16}$ | Siedep. | 98° (91°) | 100°,5 | 90°,5 | 90° |
| | Spec. G. | 0,7149 b.15°,5 | 0,6840 b.20°,5 | 0,6819 b.18°,5 | 0,6789 bei 19° |
| $C_7H_{14}$ | Siedep. | 96° | 96° | 94° | — |
| | Spec. G. | 0,7383 b.17°,5 | 0,7026 b.19°,5 | 0,7060 b.12°,5 | |
| $C_7H_{15}Cl$ | Siedep. | 149° | 152° | 147° | — |
| | Spec. G. | 0,8965 bei 19° | 0,8737 b.18°,5 | 0,8780 b.18°,5 | |
| $C_7H_{16}O$ | Siedep. | 164°,5 | 165°,5 ? | 164° | — |
| | Spec. G. | 0,8479 bei 16° | 0,8286 b.19°,5 | 0,8291 b.13°,5 | |
| $C_7H_{15}$ $C_2H_3O$ $O$ | Siedep. | 180° | 181° | 179° | — |
| | Spec. G. | 0,8868 bei 19° | 0,8605 bei 16° | 0,8707 b.16°,5 | |

Zur Vervollständigung dieser Untersuchung beabsichtigte ich die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_{14}$ auf gleiche Weise zu untersuchen; aber ich konnte diese Absicht bis jetzt nicht ausführen, weil mir weder Butylalkohol zu Gebote stand, um Aethyl-Butyl darzustellen, noch es mir gelang, den Kohlenwasserstoff Methyl-Amyl auf irgend eine Weise zu erhalten, indem derselbe sich nicht bei der von Wurtz zur Darstellung der gemischten Radicale gegebenen Methode bildet.

Erhitzt man ein Gemisch von Jodmethyl und Jodamyl mit Natrium, so überzieht sich das letztere langsam mit einer harten Schichte von Jodnatrium und alle Einwirkung hört bald vollständig auf. Da der Siedepunkt der Mischung unter dem Schmelzpunkte des Natriums liegt, so setzte ich reines Amyl zu, um den Siedepunkt zu erhöhen; aber auch das geschmolzene Metall übte eine nur sehr langsame Einwirkung aus; es entwickelte sich eine ziemliche Menge von Gas;

aber selbst nach wochenlangem Erhitzen waren noch grofse Mengen der Jodide unangegriffen, und als dieselben mit concentrirter Salpetersäure zerstört worden waren, bestand die nicht angegriffene Flüssigkeit nur aus reinem Amyl. Zusatz von wasserfreiem Aether gab keinen besseren Erfolg; in der Kälte findet fast keine Einwirkung statt; erhitzt man zugeschmolzene Röhren im Wasserbade, so sind die Jodide nach einigen Stunden vollständig zersetzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Gas und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält neben Aether nur Amyl, aber keine Spur eines gemischten Alkoholradicals.

## Ueber die Synthese dreibasischer Säuren;

von *Maxwell Simpson**).

Ich habe früher **) eine vorläufige Mittheilung gemacht über eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{12}$, welche sich bei der Einwirkung von Kali auf Dreifach-Cyanallyl bildet. Es ist mir gelungen, das in dieser Mittheilung angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure sehr erheblich zu verbessern, so dafs ich dieselbe jetzt in gröfserer Menge und mit ziemlicher Leichtigkeit erhalten kann. Ich werde dieses verbesserte Verfahren wie auch die Beschreibung der Krystallform der Säure, welche ich Prof. Miller in Cambridge verdanke, in einer ausführlicheren Abhandlung kennen lehren.

*) Proceedings of the London Royal Society XIV, 77.

**) Vgl. diese Annalen CXXVIII, 351.

Kekulé *) schlägt vor, diesen Körper als Carballylsäure zu bezeichnen. Ich kann jedoch diese Benennung nicht ohne einige Modification annehmen, da neuere Untersuchungen **) erwiesen haben, dafs sie mit Recht der Crotonsäure zukommt. Ich schlage defshalb zur Vermeidung von Verwirrung die Bezeichnung *Tri*carballylsäure vor.

Seit der Veröffentlichung meiner vorläufigen Mittheilung habe ich auch verschiedene Salze und Aether dieser Säure dargestellt, und gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung derselben.

*Tricarballylsäure-Aether* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieser Aether wird leicht dargestellt durch Einleiten von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Tricarballylsäure in wasserfreiem Alkohol. Das nach Verdampfen des Alkohols erhaltene Product destillirt zwischen 295 und 305° C. Es ist eine farblose Flüssigkeit, etwas wenig löslich in Wasser, und von scharfem Geschmack. Mit festem Kalihydrat erhitzt wird es zersetzt, unter Bildung von Alkohol und Regeneration der Säure.

*Tricarballylsäure-Amyläther* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\(C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Diese Verbindung entsteht bei dem Einleiten von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure in ein, bei der Temperatur des siedenden Wassers erhaltenes Gemisch von 1 Gewichtstheil Tricarballylsäure und 2 Gewichtstheilen reinem Amylalkohol. Das Product läfst sich theilweise in der Art reinigen, dafs man es in einer Retorte bis 200° C. erhitzt und es dann nach einander in Alkohol und in Aether löst. Es ist eine dick-ölige Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, und

*) Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, S. 187.

**) Diese Annalen CXXXI, 58.

von scharfem Geschmack. Sein Siedepunkt läfst sich nicht mehr mittelst des Quecksilber-Thermometers bestimmen. Bei dem Erhitzen mit festem Kalihydrat wird es zu Amylalkohol und Tricarballylsäure gespalten.

*Glyceri-tricarballylsaurer Baryt* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\C_6H_7O_4'\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieses Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Ein Gemische von 1 Theil Tricarballylsäure und 2 Theilen reinem Glycerin wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden lang auf 200° erhitzt; das Product wurde mit Barytlösung neutralisirt, zur Trockne eingedampft, und zur Entfernung des nicht in Verbindung eingegangenen Glycerins mit wasserfreiem Alkohol digerirt. Ein röthlich-gelbes Pulver wurde auf diese Art erhalten, welchem, wie ich nicht bezweifle, die durch die oben gegebene Formel ausgedrückte Zusammensetzung zukommt, obgleich meine Analysen nicht sehr gut mit derselben stimmen. Die mit dem Baryt verbundene Säure ist zweibasisch, und sie hat die Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\C_6H_7O_4'\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Die *Natronsalze der Tricarballylsäure* sind sehr leicht löslich in Wasser und nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Ich glaube, dafs sich drei Salze darstellen lassen, welche resp. 1, 2 und 3 Aeq. Natrium enthalten. Ein Aeq. der Säure braucht, wie ich gefunden habe, für vollständige Neutralisirung genau 3 Aeq. reines kohlensaures Natron. Die Zusammensetzung des Salzes mit 2 Aeq. Natrium, welches ich krystallisirt erhielt, ist wahrscheinlich

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\Na_2H\end{matrix}\right\}O_6 + 4\,HO.$$

*Tricarballylsaurer Kalk* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\Ca_3\end{matrix}\right\}O_6 + 4\,HO$. — Wird eine Lösung der Säure mit Kalkwasser neutralisirt und eingedampft, so scheidet sich ein weifses amorphes Pulver aus,

welches das fragliche Salz ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leichter löslich in verdünnten Säuren.

*Tricarballylsaures Kupfer* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\Cu_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieses Salz scheidet sich bei Zusatz von schwefelsaurem Kupfer zu einer heifsen Lösung von tricarballylsaurem Natron als ein schönes bläulichgrünes Pulver aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

*Tricarballylsaures Blei* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_6$. — Dieses Salz scheidet sich aus bei dem Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Blei zu einer Lösung von tricarballylsaurem Natron. Es ist ein weifses Pulver, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Salpetersäure.

Die Zusammensetzung der vorhergehenden Salze und Aetherarten bestätigt ganz die Ansicht, welche ich bezüglich der Basicität dieser Säure in meiner vorläufigen Mittheilung aussprach. Sie ist, wie ich glaube, jetzt der einzige Repräsentant ihrer Klasse; aber sie wird wohl nicht lange so allein stehen bleiben, da das Verfahren, nach welchem sie erhalten wurde, ohne Zweifel sich als allgemeiner anwendbar bewähren wird.

Diese Säure steht in derselben Beziehung zu der Citronensäure, wie die Bernsteinsäure zu der Aepfelsäure :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{12}H_8O_{12}$ | Tricarballylsäure | $C_8H_6O_8$ | Bernsteinsäure |
| $C_{12}H_8O_{14}$ | Citronensäure | $C_8H_6O_{10}$ | Aepfelsäure. |

Dafs diese Beziehungen nicht nur auf dem Papier, sondern in der Natur der betreffenden Körper selbst existiren, ist meiner Ansicht nach höchst wahrscheinlich. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, habe ich versucht, durch die Addition von 2 Aeq. Sauerstoff die Tricarballylsäure in Citronensäure umzuwandeln; meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben bis jetzt noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

# Notiz über die Hydantoïnsäure und das Allantoïn;

von *Adolf Baeyer.*

Rheineck (diese Annalen CXXXIV, 219) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn eine interessante Substanz, das Glycoluril, dargestellt, dabei aber die sehr nahen Beziehungen übersehen, welche zwischen der Einwirkung von diesem Reagens und der Jodwasserstoffsäure auf Allantoïn stattfinden. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, dafs beim Behandeln mit Natriumamalgam der Harnstoff mit dem Hydantoïn verbunden bleibt, mit Jodwasserstoff aber davon abgespalten wird:

Mit Natriumamalgam: $\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Glycoluril.}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2O$

Mit Jodwasserstoff: $\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{N_2COH_4}$

Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaction ist sehr natürlich, da das Glycoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydantoïn zerfällt:

$$\underset{\text{Glycoluril}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2O = \underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{N_2COH_4}$$

Rheineck hat diese Reaction nicht weiter verfolgt, sondern nur beobachtet, dafs sich beim Kochen mit Salzsäure weifse Nadeln bilden. Ich fand, dafs Glycoluril beim Kochen mit Salzsäure mit grofser Leichtigkeit in Hydantoïn und Harnstoff gespalten wird. Das so dargestellte Hydantoïn gleicht vollkommen dem aus Allantoïn mit HJ, und dem aus Alloxansäure und Bromacetylharnstoff dargestellten. Es war schwach gelb gefärbt und gab folgende Zahlen:

0,3190 Grm. gaben 0,4254 $CO_2$ und 0,1255 $H_2O$.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| $C_3$ | 36 | 36,37 |
| $H_4$ | 4 | 4,37 |
| $N_2$ | — | — |
| $O_2$ | — | — |

Diese Spaltung tritt zum Theil auch schon bei der Reduction des Allantoïns mit Natrium ein; es wurde Hydantoïn in der Mutterlauge nachgewiesen.

Rheineck hat ferner durch Kochen des Glycolurils mit Barytwasser Hydantoïnsäure erhalten. Es spaltet sich dabei die Substanz in Harnstoff und Hydantoïn, und das letztere nimmt zugleich ein At. Wasser auf. Die so erhaltene Hydantoïnsäure ist vollkommen mit der von mir aus Hydantoïn erhaltenen identisch und jedenfalls auch mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll dargestellten. Ich hatte bei meiner Untersuchung dieser Substanzen es versäumt, die Säure im reinen Zustande darzustellen, weil meine Aufmerksamkeit auf andere Körper gerichtet war, und habe sie daher nicht im krystallisirten Zustande gesehen (diese Annalen CXXX, 160).

Aus diesem Grunde habe ich Hrn. Herzog veranlafst, die Hydantoïnsäure einem näheren Studium zu unterwerfen und derselbe hat gefunden, dafs sie sehr schön krystallisirt und in allen Punkten mit der Rheineck'schen Säure übereinstimmt.

Dafs dieser Chemiker bei der Analyse derselben übrigens 31,27 pC. C anstatt 30,5 pC. gefunden hat, liegt daran, dafs das Glycoluril nicht lange genug mit Barytwasser gekocht wurde; es zeigt sich derselbe Umstand auch beim Hydantoïn und rührt von etwas unzersetztem Hydantoïn her, welches der Säure hartnäckig anhängt.

Für die Constitution des Allantoïns ist das Glycoluril sehr interessant, da dieser Körper unzweifelhaft ein Glycolyl-

Abkömmling des Dicyandiamidins (der zwischen Harnstoff und Cyanamid intermediären Verbindung $N_4C_2OH_6$) ist, wie auch Rheineck annimmt. Eben so unzweifelhaft ist es aber auch, dafs das Allantoïn analog zusammengesetzt, also Oxyglycolyl-Dicyandiamidin ist :

Glycoluril $N_4\begin{cases}C\\CO\\C_2H_2O\\H_4\end{cases}$ Allantoïn $N_4\begin{cases}C\\CO\\C_2H(HO)O\\H_4\end{cases}$

und nicht $N_4\begin{cases}(CO)_2\\C_2HO\\H_5\end{cases}$, wie ich a. a. O. S. 167 angenommen habe.

Es ist nämlich sehr viel wahrscheinlicher, dafs das Natrium die Glyoxyl- zur Glycolylgruppe reducirt, als dafs es eine Harnstoffverbindung in einen Abkömmling des Dicyandiamidins verwandeln sollte. Vielleicht gehören auch die anderen Biureïde der Harnsäuregruppe in die Klasse der substituirten Dicyandiamidine, so dafs z. B. Hydurilsäure die Formel

$N_4\begin{cases}C\\CO\\C_2H_2O_2\\C_2H(HO)O_2\\H_2\end{cases}$ und nicht $N_4\begin{cases}(CO)_2\\C_2H_2O_2\\C_2HO_2\\H_3\end{cases}$

hätte. Indessen glaube ich, dafs zur Beantwortung dieser Frage, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigt hat, noch weitere Untersuchungen gehören.

---

## Ueber die Hydantoïnsäure;

von *Georg Herzog.*

Das Material zur Darstellung dieser Säure war das Hydantoïn, welches aus Alloxansäure nach der in diesen

Annalen CXXX, 159 von Hrn. Dr. Baeyer in den Untersuchungen über die Harnsäuregruppe angegebenen Methode dargestellt wurde. Aus dem gereinigten Hydantoïn wurde zunächst das Baryumsalz durch längeres Kochen mit überschüssigem Barytwasser, wie es schon in der eben citirten Abhandlung über die Harnsäuregruppe Bd. CXXX, 160 geschehen, dargestellt. Die Bildung des Salzes geschieht unter Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3H_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Hydantoïnsäure.}}{N_2C_3H_6O_3}$$

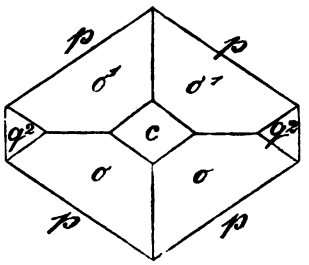
Um das sehr leicht lösliche Baryumsalz aus der Lösung zu erhalten, fällt man den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, concentrirt die von dem kohlensauren Baryum befreite Lösung bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade und fällt dann das hydantoïnsaure Baryum mit Alkohol aus. War die Lösung zu wenig concentrirt, so bekommt man das Baryumsalz nicht in zusammenballenden weifsen Flocken, sondern als schmierige Masse, welche jedoch beim Rühren mit Alkohol, nachdem die überstehende Flüssigkeit decantirt ist, immer zäher wird und dann ebenfalls erstarrt. Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt und die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung durch Concentriren auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die Hydantoïnsäure, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt aus der Lösung nach dieser Darstellung derselben immer etwas gefärbt; doch wird sie durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig weifs und zur Analyse rein erhalten. Ist die erste Krystallisation sehr dunkel gefärbt, was zuweilen geschieht, wenn das zur Darstellung verwendete Hydantoïn nicht farblos genug war, so ist es zweckmäfsig, die Säure mit etwas Thierkohle zu reinigen, worauf schon die zweite Krystallisation vollständig farblos ist. Man erhält die

Hydantoïnsäure leicht in schönen, grofsen, oft $^1/_2$ Zoll langen Krystallen.

Herr Prof. Rammelsberg, welcher die Güte hatte die Krystalle zu messen, theilte darüber Folgendes mit :

„Rhombische Prismen $p$, vierflächig zugespitzt durch $o$ und $o'$; die Endecken dieser Zuspitzung werden durch $c$, die seitlichen Ecken durch $q^2$ abgestumpft.

Die Krystalle sind *zwei- und eingliederig*. Bezeichnet man :




$o = a : b : c$
$o' = a' : b : c$
$p = a : b : \infty c$
$q^2 = b : 2c : \infty a$
$c = c : \infty a : \infty b$

so ist :

$a : b : c = 0{,}662 : 1 : 1{,}535$
$o = 81^0 0'$.

| | berechnet | beobachtet |
|---|---|---|
| $o : o$ = | | *121°30′ |
| $o' : o'$ = | | *114°12′ |
| $o : o'$ = | 76°5′ | |
| $o : o'$ = | | *140°30′ |
| über $p$ | | |
| $p : p$ = | 113°38′ | 113 ungefähr |
| $p : c$ = | 97°32 | $96^1/_2$-98° |
| $q^2 : q^2$ = | 36°30 | |
| $q^2 : q^2$ = | 143°30 | 143°30′ |
| an der Axe $b$ | | |
| $q^2 : c$ = | 108°15′ | 108°30′ |
| $o : p$ = | 161° 2 | 160-162° |
| $o' : p$ = | 159°28 | 159 ungefähr. |

Die kleinen Krystalle sind farblos, durchsichtig, meist unsymmetrisch gebildet; die Fläche $c$ ist sehr klein, desgleichen $q^2$. Letztere und die $o$ sind glänzend; die $p$ etwas matt, horizontal gestreift und bauchig gekrümmt."

Aufserdem besitzen die Krystalle eine sehr schöne Spaltbarkeit parallel der Fläche *c*.

Die im Vacuum getrocknete Säure verlor bei 110° kein Wasser und gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer und mit Natronkalk folgende Zahlen:

I. 0,3162 Grm. Substanz gaben 0,3521 Grm. Kohlensäure und 0,1502 Grm. Wasser, entsprechend 30,37 pC. C und 5,27 pC. H.

II. 0,4618 Grm. Substanz gaben 0,5161 Grm. Kohlensäure und 0,2147 Grm. Wasser, entsprechend 30,48 pC. C und 5,17 pC. H.

III. 0,2900 Grm. Substanz gaben 1,0885 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 23,51 pC. N.

Die Formel $N_2C_3H_6O_3$ verlangt:

| | verlangt | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $N_2$ | 28 | 23,73 | — | — | 23,51 |
| $C_3$ | 36 | 30,50 | 30,37 | 30,48 | — |
| $H_6$ | 6 | 5,09 | 5,27 | 5,17 | — |
| $O_3$ | 48 | 40,68 | — | — | — |
| | | 100,00. | | | |

Die Salze der Hydantoïnsäure sind alle bis auf das Silbersalz in Wasser leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil, die nicht krystallisirenden trocknen zu einer festen gummiartigen Masse ein.

Im Folgenden sollen einige Salze beschrieben werden.

*Hydantoïnsaures Kalium*, $N_2C_3H_5KO_3$. — Das Salz wurde durch genaue Neutralisation einer Hydantoïnsäurelösung mit kohlensaurem Kalium erhalten, eingedampft und dann über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Die so erhaltenen Krystalle waren nicht schön ausgebildet und liefsen die Form nicht besonders gut erkennen. Läfst man dagegen einen Tropfen der Salzlösung unter dem Mikroscop krystallisiren, so erkennt man leicht sechsseitige Säulen und Rhomboëder. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz

verlor beim Trocknen bei 110° 0,39 pC. Wasser und ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2644 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2298 Grm. Kohlensäure und 0,0823 Grm. Wasser, entsprechend 23,33 pC. C und 3,46 pC. H.

II. 0,2957 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2467 Grm. Kohlensäure und 0,0928 Grm. Wasser, entsprechend 22,71 pC. C und 3,49 pC. H.

III. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1706 Grm. schwefelsaures Kalium, entsprechend 24,94 pC. K.

Die Formel $N_2C_3H_5KO_3$ verlangt :

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $N_2$ | 28 | 17,94 | — | — | — |
| $C_3$ | 36 | 23,06 | 23,33 | 22,71 | — |
| $H_5$ | 5 | 3,20 | 3,46 | 3,49 | — |
| K | 39,1 | 25,05 | — | — | 24,94 |
| $O_3$ | 48 | 30,75 | — | — | — |
| | | 100,00. | | | |

*Hydantoïnsaures Natrium*, $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq. — Das Natriumsalz wurde auf ähnliche Weise, wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirte aus der concentrirten Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in weifsen, seideglänzenden, überaus leicht löslichen Nadeln, die beim Erwärmen im Probirrohre bei 130° kein Wasser verloren. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2350 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1988 Grm. Kohlensäure und 0,0929 Grm. Wasser, entsprechend 23,07 pC. C und 4,39 pC. H.

II. 0,2426 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2051 Grm. Kohlensäure und 0,0955 Grm. Wasser, entsprechend 23,06 pC. C und 4,38 pC. H.

III. 0,2688 Grm. Substanz gaben 0,1186 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 14,29 pC. Na.

Die Formel $N_2C_3H_5NaO_3 + 2\,aq.$ verlangt :

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $N_2$ | 28 | 17,72 | — | — | — |
| $C_3$ | 36 | 22,79 | 23,07 | 23,06 | — |
| $H_7$ | 7 | 4,43 | 4,39 | 4,38 | — |
| Na | 23 | 14,55 | — | — | 14,29 |
| $O_4$ | 64 | 40,51 | — | — | — |
| | | 100,00. | | | |

*Hydantoïnsaures Ammonium*, $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2\,aq.$ — Das Salz wurde durch Uebersättigen einer Hydantoïnsäurelösung mit Ammoniak erhalten. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirte es in grofsen, nur an dem einen Ende ausgebildeten, augitartigen Krystallen, welche jedoch bei weiterem Stehen an der Oberfläche undurchsichtig wurden und alsdann ein weifses porcellanartiges Aussehen annahmen, da sie, wie aus der sauren Reaction hervorging, Ammoniak verloren hatten. Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Krystallisiren der concentrirten Lösung an der Luft erhalten. Die entstandenen Krystalle wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und einen halben Tag über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

I. 0,2606 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2233 Grm. Kohlensäure und 0,1696 Grm. Wasser, entsprechend 23,37 pC. C und 7,23 pC. H.

II. 0,2110 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,9159 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 27,19 pC. N.

Die Formel $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2\,aq.$ verlangt :

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $N_3$ | 42 | 27,45 | — | 27,19 |
| $C_3$ | 36 | 23,53 | 23,37 | — |
| $H_{11}$ | 11 | 7,19 | 7,23 | — |
| $O_4$ | 64 | 41,83 | — | — |
| | | 100,00. | | |

Das von Rheineck beschriebene Ammoniaksalz (diese Annalen CXXXIV, 225) konnte nicht erhalten werden; so ergab eine Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, das schon deutliche Spuren von Zersetzung zeigte und, wie aus der sauren Reaction hervorging, einen Ammoniakverlust erlitten hatte, einen Kohlenstoffgehalt von 24,43 pC. und einen Wasserstoffgehalt von 7,39 pC., während das wasserfreie Salz 26,66 pC. C und 6,66 pC. H verlangt.

*Hydantoïnsaures Anilin* wurde durch Erwärmen einer wässerigen Hydantoïnsäurelösung mit Anilin erhalten. Die Lösung läfst sich durch Abdampfen concentriren und krystallisirt über Schwefelsäure in nadelförmigen Krystallen, die beim Krystallisiren unter dem Mikroscop dem Kaliumsalz ähnliche rhomboëdrische Krystalle zeigen. Das Anilinsalz ist noch viel unbeständiger als das Ammoniumsalz, da es schon beim Stehen an der Luft sehr leicht Anilin verliert, so dafs keine Analyse möglich war. Beim Stehen der concentrirten Lösung an der Luft bekommt man leicht schön ausgebildete, oft ziemlich grofse gelbliche Rhomboëder; doch auch diese waren zur Analyse nicht geeignet.

*Hydantoïnsaures Magnesium* wurde durch Lösen von Magnesia usta in Hydantoïnsäure erhalten; es ist äufserst leicht löslich, wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung wie das Baryumsalz gefällt und zeigt wie dieses keine Spur von Krystallisation, indem es immer zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse eintrocknet.

*Hydantoïnsaures Baryum*, welches schon oben bei der Darstellung der Hydantoïnsäure beschrieben wurde, konnte auch nicht bei der Darstellung aus reiner Säure krystallisirt erhalten werden, obgleich das durch Alkohol ausgefällte Salz beim Rühren mit dem Glasstabe deutlich die krystallinische Beschaffenheit des Syrups erkennen liefs.

*Hydantoïnsaures Silber* ist das schwerlöslichste der Hydantoïnsäuresalze; es krystallisirt in ganz kleinen, keine deutliche Form erkennen lassenden Blättchen, die sich am Licht sehr leicht schwärzen. Es wurde durch Lösen von kohlensaurem Silber in Hydantoïnsäure und durch Wechselzersetzung des hydantoïnsauren Natriums mit salpetersaurem Silber erhalten. Aus concentrirtem salpetersaurem Silber und Hydantoïnsäure konnte es durch Fällen mit Alkohol nicht erhalten werden.

*Hydantoïnsaures Blei*, $N_2C_3H_5PbO_3 + aq.$ — Es wurde durch Kochen einer Hydantoïnsäurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Blei erhalten; die abfiltrirte Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt, wodurch weifse, seideglänzende, zu Warzen vereinigte Nädelchen entstanden, die unter dem Mikroscop ganz deutlich Krystalle erkennen liefsen. In 90procentigem Alkohol ist das Bleisalz unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 120° noch Wasser, und zwar ergaben sich folgende Zahlen :

I. 1,8712 Grm. Substanz verloren bei 120° im Trockenrohr 0,0710 Grm. Wasser = 3,79 pC.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3 + aq.$ verlangt :

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| 1 aq. | 3,91 | 3,79. |

Die so getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,3193 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2022 Grm. Kohlensäure und 0,0775 Grm. Wasser, entsprechend 17,27 pC. C und 2,69 pC. H.

II. 0,3016 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1902 Grm. Kohlensäure und 0,0721 Grm. Wasser, entsprechend 17,20 pC. C und 2,66 pC. H.

III. 0,3538 Grm. Substanz gaben 0,2380 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 45,96 pC. Pb.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3$ verlangt :

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $N_2$ | 28 | 12,70 | — | — | — |
| $C_3$ | 36 | 16,33 | 17,27 | 17,20 | — |
| $H_5$ | 5 | 2,27 | 2,69 | 2,66 | — |
| Pb | 103,5 | 46,94 | — | — | 45,96 |
| $O_3$ | 48 | 21,77 | — | — | — |
| | | 100,00. | | | |

Das Bleisalz zeigte, obgleich es durch Kochen mit überschüssigem Blei erhalten war, wie oben bemerkt worden, eine saure Reaction, wodurch der zu hoch gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, sowie der zu niedrig gefundene Bleigehalt erklärt wird.

*Hydantoïnsaures Kupfer* ist ein zu einer gummiartigen Masse erstarrender, hellgrüner Syrup. Das Salz wurde durch Lösen von kohlensaurem Kupfer in Hydantoïnsäure erhalten.

*Hydantoïnsaures Mangan*(oxydul) ist ein zu einer gummiartigen, farblosen Masse eintrocknender Syrup, der aus kohlensaurem Mangan und Hydantoïnsäurelösung beim Kochen erhalten wurde und auf dem Platinblech verbrannt sehr viel Rückstand hinterliefs.

Aus der vorstehenden Beschreibung der Hydantoïnsäure, sowie einiger ihrer Salze, geht hervor, dafs die von Rheineck in diesen Annalen CXXXIV, 219 beschriebene Glycolursäure, zu deren Kenntnifs ich gelangte, als ich die vorstehende

Arbeit beinahe beendet hatte, identisch mit der in der oben citirten Abhandlung über die Harnsäuregruppe zuerst beschriebenen Hydantoïnsäure ist.

Schliefslich sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Ad. Baeyer für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank.

Berlin, im Juli 1865.

---

# Ueber die Destillationsproducte des milchsauren Kalks;

von *A. Claus.*

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Milchsäure das Radical „*Oxyäthyl*“ ($C_4H_5O_2$) enthalte, hoffte ich ganz analog, wie aus essigsaurem Kalk gewöhnliches Aceton entsteht, aus dem milchsauren Kalk ein „*Dioxyäthyl-Aceton*“ zu erhalten, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix}(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 \end{matrix} = 2\,CaO\,.\,C_2O_4 + \left.\begin{matrix}C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\\C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}C_2O_2.$$

Freilich war es mir wohl klar, dafs ein nach dieser Formel zusammengesetzter Körper sehr leicht zersetzbar sein müsse; doch hoffte ich bei Anwendung grofser Vorsicht, namentlich durch recht rasches Destilliren möglichst kleiner Mengen milchsauren Kalks, zum Ziele zu gelangen. Bis jetzt ist es mir indefs noch nicht gelungen, sondern ich habe stets, wahrscheinlich in Folge tiefergehender Zersetzung, andere Producte erhalten, die weiter unten beschrieben werden sollen. Vielleicht dafs Versuche, die ich für die

nächste Zeit vorhabe, in ähnlicher Weise angestellt, wie Schmitt und Nasse*) aus dem Tyrosin das Oxyäthylphenylamin darstellten, das gewünschte Resultat liefern.

Bis jetzt sind meines Wissens die Producte, die bei der trockenen Destillation aus dem milchsauren Kalk entstehen, nur einmal von Favre**) untersucht und beschrieben worden, und zwar sind dieselben nach seiner Angabe aufser Wasser und Kohlensäure, Metaceton und noch ein anderes, erst bei höherer Temperatur siedendes Oel. Mit dieser Angabe, stimmten jedoch die Resultate, die ich bei meinen Versuchen im Kleinen erhielt, nicht ganz überein, so dafs ich dieselben im gröfseren Mafsstabe wiederholte. Zu dem Ende wurden etwa 2 Pfund vollkommen getrockneten und gepulverten milchsauren Kalkes in einer geräumigen Retorte im Sandbad der Destillation unterworfen. Unter starkem Schäumen ging zunächst Wasser und bei erhöhter Temperatur ein dunkelbraunes, widrig brenzlich riechendes Oel über, das leichter als Wasser auf diesem schwamm; zugleich entwickelten sich fortwährend Gase, die ganz den gleichen Geruch besafsen, nicht condensirt werden konnten und beim Entzünden mit stark rufsender Flamme verbrannten. Ich habe diese letzteren bisher noch nicht weiter untersuchen können. — Die beiden erhaltenen Flüssigkeitsschichten wurden von einander getrennt und das Oel so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaction mehr erkennen liefs.

I. Die wässerige Lösung zeigte ziemlich stark saure Reaction und besafs einen stechenden, an Acrylsäure erinnernden Geruch, gemischt mit dem brenzlichen Geruche des Oeles. Zur Reinigung wurde zunächst die Säure mit Soda neutralisirt, das erhaltene Natronsalz im Wasserbade

*) Diese Annalen CXXXIII, 211.

**) Ann. chim. phys. XI, 71.

zur Trockne verdampft und dann mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure unter mehrmaligem Nachgiefsen von Wasser destillirt. So erhielt ich eine fast ganz farblose wässerige Lösung, die nun den characteristischen Geruch der Acrylsäure deutlich erkennen liefs. Sie wurde zur Darstellung der Salze verwandt; allein dabei zeigte es sich, dafs sie noch nicht vollkommen rein war, da beim Kochen mit kohlensauren Salzen sofort eine gelbe Färbung eintrat. Die erhaltenen Salze wurden daher nochmals eingedampft und von Neuem mit Schwefelsäure destillirt; dennoch kehrte beim Neutralisiren die gelbe Färbung wieder.

*Das Barytsalz*, das ich, um jede Spur etwa mitgerissener Schwefelsäure zu entfernen, darstellte, trocknet unter dem Exsiccator zu einem gelblich gefärbten, durchsichtigen Gummi ein; beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade dagegen tritt Zerlegung ein : es scheiden sich unter Ausgabe des sauren, stechenden Acrylsäuregeruches Flocken von in Wasser unlöslichem basischem Salz ab, ganz so, wie ich es früher *) von den acrylsauren Salzen beschrieben habe. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässerige Lösung einen dicken weifsen Niederschlag, der sich am Licht sehr schnell schwärzt. Beim Aufkochen mit Wasser wird er unter theilweiser Reduction gelöst, und beim Erkalten scheiden sich aus der vor dem Einflufs des Lichtes bewahrten Lösung deutliche Krystallnadeln ab; bei anhaltendem Kochen tritt vollständige Reduction ein, oft unter Bildung sehr schöner Silberspiegel an den Wänden des Gefäfses. — Durch Fällen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrats mit kohlensaurem Bleioxyd habe ich auch das Bleisalz dargestellt, aber die characteristischen Formen des acrylsauren Blei's nicht erhalten können;

*) Diese Annalen, Supplementbd. II, 125.

indefs läfst die folgende Barythestimmung wohl kaum einen Zweifel, dafs die Säure Acrylsäure ist :

0,345 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten gummiartigen Barytsalzes liefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,29 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1903 Grm. oder 55,1 pC. Baryt. (Die Formel $BaO.C_6H_3O_3$ verlangt 54,8 pC. Baryt.)

II. *Das Oel* der fractionirten Destillation unterworfen beginnt etwa bei 75° C. zu sieden und destillirt bei gleichmäfsig bis 210° steigendem Thermometer über, ohne dafs der Siedepunkt auch nur kurze Zeit constant bliebe. Bei fortgesetztem Erhitzen giebt der Rückstand, wie es scheint unter Zersetzung, braune Dämpfe aus, und gesteht beim Erkalten zu einem dicken, kaum beweglichen, harzartigen Syrup. In Aether ist dieser sehr leicht, in Alkohol schwieriger löslich, und beim Behandeln mit Kalilauge wird ein Theil gelöst, während die gröfsere Menge als fast festes Harz ungelöst bleibt. Aus dieser alkalischen Lösung läfst sich durch Säuren wieder ein Oel ausscheiden, das ganz die Eigenschaften der Carbolsäure zeigt, namentlich den Geruch besitzt und auch die Reaction auf mit Salzsäure getränktes Fichtenholz giebt. Zwar bekam ich beim Schütteln des von 75 bis 210° überdestillirten Productes mit Kalilauge noch mehr von dieser Säure, aber die Menge genügte doch nicht, um vollständig reine Substanz herzustellen; übrigens ergab eine vorläufige, mit noch braun gefärbter Substanz angestellte Analyse ein annähernd stimmendes Resultat :

0,273 Grm. gaben 0,773 Grm. Kohlensäure und 0,152 Wasser, entsprechend 0,2108 Grm. oder 77,2 pC. Kohlenstoff und 0,017 Grm. oder 6,22 pC. Wasserstoff. (Die Carbolsäure verlangt 76,6 pC. Kohlenstoff und 6,38 pC. Wasserstoff.)

Das zwischen 75 und 210° C. übergegangene Oel besitzt noch saure Reaction; es wurde daher, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dafs es von Kali nicht angegriffen wird, mit concentrirter Kalilauge öfter geschüttelt, wobei,

wie schon erwähnt, Carbolsäure ausgezogen wird. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet begann es wieder bei 75° C. zu sieden; bis 120° destillirte nur wenig über; einen constanten Siedepunkt bei 84° aber, wie ihn Favre angiebt, konnte ich nicht beobachten. Die über 120° übergehenden Producte wurden von je 15 zu 15° gesondert aufgefangen; je höher der Siedepunkt stieg, um so gelber war das Oel gefärbt, und auch öfters wiederholte Rectificationen konnten es nicht von dieser Färbung befreien, die beim Aufbewahren, selbst in geschlossenen Gefäfsen, mehr und mehr zunahm.

Die niederer siedenden Theile besitzen einen feinen, ätherartigen Geruch, der mit steigendem Siedepunkt nach und nach verschwindet; alle haben einen brennenden Geschmack und verbrennen mit rufsender Flamme. Die einzelnen Portionen habe ich analysirt und, soweit es die Menge der Substanz erlaubte, von ihnen Bestimmungen der specifischen Gewichte gemacht.

I. 75 bis 120° C.: fast vollständig farblos; spec. Gew. = 0,863. 0,26 Grm. gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,227 Wasser, entsprechend 0,1874 Kohlenstoff und 0,0252 Wasserstoff; also 72,1 pC. Kohlenstoff und 9,7 pC. Wasserstoff.

II. 120 bis 130° C. : 0,1787 Grm. gaben 0,4884 Kohlensäure und 0,1657 Wasser, entsprechend 0,1332 Kohlenstoff und 0,0186 Wasserstoff; also 74,5 pC. Kohlenstoff und 10,3 pC. Wasserstoff.

III. 130 bis 145° C. : spec. Gew. = 0,871; etwas gelb gefärbt. 0,4236 Grm. gaben 1,1873 Kohlensäure und 0,408 Wasser, entsprechend 0,3238 Kohlenstoff und 0,045 Wasserstoff; also 76,4 pC. Kohlenstoff und 10,6 pC. Wasserstoff.

IV. 150 bis 170° C. : spec. Gew. = 0,874; gelb gefärbt. 0,3204 Grm. gaben 0,9312 Kohlensäure und 0,316 Wasser, entsprechend 0,254 Kohlenstoff und 0,035 Wasserstoff; also 79,3 pC. Kohlenstoff und 10,9 pC. Wasserstoff.

V. 190 bis 205° C. : spec. Gew. = 0,882; gelb gefärbt. 0,3734 Grm. gaben 1,0964 Kohlensäure und 0,3797 Wasser, ent-

sprechend 0,299 Kohlenstoff und 0,0422 Wasserstoff; also 80,07 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff.

So sehr diese Resultate auf den ersten Blick unter einander zu differiren scheinen, so läfst sich doch leicht erkennen, dafs in ihnen allen das Verhältnifs vom Kohlenstoff zum Wasserstoff das nämliche ist, und dafs mit steigendem Siedepunkt der Sauerstoffgehalt abnimmt. Es lag mir daher die Vermuthung nahe, es möchte das eigentliche Product ein Kohlenwasserstoff sein, dessen verschiedene Oxydationsstadien sich aus den Analysen ableiten. Den angeführten Zahlen nach ergiebt sich direct das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff als 12 zu 10, also ein Kohlenwasserstoff mit der einfachsten Formel $C_6H_5$; doch möchte ich diese Zusammensetzung noch mit einigem Vorbehalte anführen: es liefse sich nämlich auch ein Kohlenwasserstoff von der einfachsten Formel $C_4H_3$ ableiten, der mit dem ersteren auf 12 Atome Kohlenstoff um 1 Atom Wasserstoff differiren würde, eine Differenz, die sich mit voller Sicherheit nur schwierig durch Analysen nachweisen liefse. Diese letztere Zusammensetzung würde sich sogar mit der Eingangs ausgesprochenen Annahme eines Oxyäthylacetons sehr gut in Einklang bringen lassen, indem bei der Zersetzung desselben Kohlenoxydgas entstünde und zugleich das Oxyäthyl sich weiter zerlegte in 2 Atome Wasser und Acetyl ($C_4H_3$), von dem nun mehrere Atome sich zu einem Molecül des polymeren flüssigen Kohlenwasserstoffs vereinigten. — Nun zeigte sich, dafs die niederer siedenden, also die sauerstoffreicheren Producte, von concentrirter Schwefelsäure bei weitem leichter und rascher unter braunrother Färbung angegriffen werden, als die von höherem Siedepunkt; ich vermuthete daher, auf gleiche Weise, wie Völckel*) bei seiner Untersuchung über die Oele, die sich bei der trockenen Destillation des

*) Pogg. Ann. LXXXII, 496.

Holzes bilden, den Kohlenwasserstoff $C_3H_2$ erhielt, zum Ziele gelangen und das sauerstofffreie Oel wenigstens annähernd rein erhalten zu können. Zu dem Ende versetzte ich die ganze Menge Oel, die mir noch übrig geblieben war, mit etwa dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, indem ich letztere unter fortwährendem Abkühlen tropfenweise zufliefsen liefs. Nach öfterem Umschütteln wurden die Flüssigkeiten getrennt, und das grünlich gefärbte, dickflüssige Oel, da es durch Waschen mit Wasser nicht klar gebracht werden konnte, mit Kalilauge geschüttelt. Es stellte nun, nachdem es von der Kalilauge abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, eine schwach röthliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem pfeffermünzähnlichem Geruch dar. Bei der Destillation liefs sich fast die ganze Menge zwischen 150° und 175° C. überziehen, und nur wenig eines dickflüssigen, stark brenzlich, zugleich nach Pfeffermünz riechenden Harzes blieb zurück. Nach einmaliger Rectification war das Oel geruchlos und fast vollkommen farblos und besafs ein specifisches Gewicht = 0,875; beim Aufbewahren färbte es sich ebenfalls schnell gelb. Die Analyse ergab nun folgende Resultate:

0,485 Grm. lieferten 1,396 Kohlensäure und 0,458 Wasser, entsprechend 0,381 Kohlenstoff und 0,051 Wasserstoff; also 78,5 pC. Kohlenstoff und 10,5 pC. Wasserstoff.

0,2685 Grm. gaben 0,7712 Kohlensäure und 0,2632 Wasser, entsprechend 0,2103 Kohlenstoff und 0,0292 Wasserstoff; also 78,3 pC. Kohlenstoff und 10,8 pC. Wasserstoff.

Demnach hatte auch diese Behandlung, wahrscheinlich weil in Folge der vielen Operationen, denen das Oel unterworfen war, die Oxydation zu weit vorgeschritten war, nicht zu einem reinen Kohlenwasserstoff geführt; doch glaube ich, dafs dieses bei Wiederholung der beschriebenen Versuche gelingen wird, wenn gleich von vorne herein das zuerst erhaltene Product der letzteren Reaction mit Schwefelsäure

unterworfen wird. Uebrigens bildet sich hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytverbindung ich, bis jetzt natürlich nur in kleiner Menge, als gut krystallisirtes Salz erhalten habe, deren nähere Untersuchung vielleicht auch zur weiteren Aufklärung der Natur und Zusammensetzung des Oeles führen könnte.

Somit wären also die Producte der trockenen Destillation des milchsauren Kalkes : Wasser, Acrylsäure, das beschriebene Oel, Carbolsäure, ein Harz (vielleicht dasselbe, das bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht) und endlich ein gasförmiges Product, das aber, wie ich vermuthe, vielleicht nur ein Gemisch von Kohlenoxyd, Kohlensäure und mitgerissenen Dämpfen des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist. Metaceton findet sich unter ihnen nicht, und die davon abweichende Angabe Favre's erkläre ich mir einfach dadurch, dafs der von ihm der Destillation unterworfene milchsaure Kalk durch gröfsere oder kleinere Mengen von Mannit verunreinigt war, wie ich denn auch das Auftreten von Spuren Acroleïn's, das ich bei jeder Destillation beobachtete, einer Verunreinigung meines Kalksalzes durch etwas Fett zuschreibe.

Ob die im Vorhergehenden aufgezählten Körper als Producte einer secundären Zersetzung aufzufassen sind, und ob es mir gelingt, wirklich Oxyäthylaceton zu erhalten, darüber hoffe ich in Kurzem Näheres mittheilen zu können. Jedenfalls würde letzteres für die Kolbe'sche Auffassung der Constitution der Milchsäure einen directen Beweis mehr liefern.

Freiburg i. Br. im August 1865.

# Ueber die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich;

von *C. Marignac* *).

Ich habe vor einigen Monaten mitgetheilt, dafs das Unterniobfluorid, indem es sich mit verschiedenen Metallfluorüren vereinigt, eine Gruppe von Verbindungen bildet, die nach ihrem Wassergehalt und ihrer Krystallform genau den beiden Gruppen von Titanfluorid-Doppelsalzen und Wolframoxyfluorid-Verbindungen entsprechen, deren eine das Titanfluorid $TiFl_4$ und die andere das Wolframoxyfluorid $WO_2Fl_2$ enthält. Und da der Analyse zufolge das Unterniobfluorid 3 At. Fluor enthält, so schlofs ich, dafs es nothwendig ein Oxyfluorid $NbOFl_3$ sein und der Unterniobsäure die Formel $Nb_2O_5$ zukommen müsse.

Nach verschiedenen unfruchtbaren Versuchen fand ich den experimentalen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese in einer sehr einfachen Reaction. Das Kalisalz, welchem ich die Formel $NbOFl_3$, 2KFl zuschreibe, wandelt sich nämlich bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Fluorwasserstoffsäure zu einem wahren Doppelfluorid $NbFl_5$, 2KFl um, welches wiederum durch Wasser zu einer Unterniooxyfluorid-Verbindung und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Da dieses Salz mit Bleioxyd geschmolzen werden kann, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden, so läfst sich nicht annehmen, dafs es Fluorwasserstoffsäure enthalte, und seine Zusammensetzung kann über die Constitution des Unterniobfluorids und somit auch über die der entsprechenden Säure keine Ungewifsheit lassen.

*) Compt. rend. LX, 1355.

Es wird also unbedingt nothwendig, dafs man der s. g. Unterniobsäure eine andere Benennung beilege. Wollte man sie Oxyniobsäure nennen, an was ich zuerst gedacht hatte, so liefse sich dem Fluor-Doppelsalz, dessen ich so eben erwähnte, keine genau zutreffende Benennung geben. So glaube ich denn, wenn es auch mifslich ist, die Bedeutung einer noch gebräuchlichen Benennung zu ändern, dafs es am besten sein wird, einfach dieser Säure die Bezeichnung *Niobsäure* wieder zukommen zu lassen, welche ihr H. Rose ursprünglich gegeben hatte. Die von mir untersuchten Fluor-Doppelsalze werden dann zu Nioboxyfluorid- und Niobfluorid-Verbindungen. Was Rose's Niobsäure betrifft, welche er zuerst als *Pelopsäure* bezeichnet hatte, so könnte man sie — falls ihre Existenz und die von Rose ihr zugeschriebene Zusammensetzung sich bestätigen *) — als *niobige Säure* benennen. Diese beiden Säuren würden dann unter einander dieselben Beziehungen der Zusammensetzung bieten, wie die Antimonsäure und die antimonige Säure.

Ich habe jetzt noch Einiges bezüglich des Zusammenvorkommens der Niobsäure und der Tantalsäure mitzutheilen.

Der Niobit oder Columbit von Grönland (spec. Gew. 5,36), auf welchen sich meine ersten Untersuchungen bezogen haben, schien mir nur Niobsäure zu enthalten. Als ich später einen Columbit von Haddam (spec. Gew. 5,85) in Untersuchung nahm, fand ich, dafs derselbe mindestens 10 pC. Tantalsäure enthält. Ich verdanke der Gefälligkeit des Herrn von Kobell die Möglichkeit, eine genügende Menge Columbit von Bodenmais (spec. Gew. 6,06) zur Bestimmung der Natur der darin enthaltenen Metallsäuren untersuchen zu können. Ich habe darin mindestens 35,4 pC. Tantalsäure und etwa 45,6 pC. Niobsäure gefunden. Herr Hermann hatte bereits früher einen Columbit von diesem

*) Vgl. die Anmerkung zu S. 250 dieses Bandes der Annalen. *D. R.*

Fundort untersucht und darin 25 pC. Tantalsäure gefunden. Uebrigens zeigte die aus diesem Mineral dargestellte Niobsäure keine Reaction, welche sie von der der grönländischen Niobite unterschiede.

Die Ersetzung eines so grofsen Theils der Niobsäure durch Tantalsäure, ohne dafs die Krystallform sich ändert, ist weder mit der von Berzelius der Tantalsäure zugeschriebenen Formel $Ta_2O_3$, noch mit der von Rose dieser Säure später beigelegten Formel $TaO_2$ verträglich. Es wird im Gegentheil dadurch für die Tantalsäure die Formel $Ta_2O_5$ wahrscheinlich, und folgende Thatsache läfst mir kaum einen Zweifel darüber, dafs man die letztere Formel wirklich annehmen mufs.

Ich habe, durch Bearbeitung der Columbite von Haddam und von Bodenmais, eine ziemlich grofse Menge von Tantalfluorid-Fluorkalium erhalten, und dieses Doppelsalz mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt und analysirt. Die Resultate meiner Analysen, welche sich übrigens den durch Berzelius und durch Rose erhaltenen sehr nähern, zeigen, dafs das Verhältnifs der Fluorgehalte im Fluorkalium und im Tantalfluorid wie 2 zu 5 ist. Ich habe aufserdem festgestellt, dafs dieses Fluor-Doppelsalz genau dieselbe Krystallform besitzt, wie das Niobfluorid-Doppelsalz $NbFl_5$, 2KFl. Es scheint mir somit zweifellos zu sein, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $TaFl_5$, 2KFl auszudrücken ist, was weiter nöthig macht, der Tantalsäure die Formel $Ta_2O_5$ beizulegen. Es würde hiernach, wenn man H. Rose's Analysen des Tantalchlorids zu Grunde legt, dem Tantal das Atomgewicht 172 und der Tantalsäure das Aequivalentgewicht 424 zukommen.

Die verschiedenen Analysen der Columbite und der Tantalsäure stimmen sehr gut mit diesen Formeln. Es gäbe zwei Grenzglieder :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tantalit | $Ta_2O_5$, FeO | $Ta_2O_5$ | 424 | 85,5 |
| | | FeO | 72 | 14,5 |
| | | | 496 | 100,0 ; |
| Niobit | $Nb_2O_5$, FeO | $Nb_2O_5$ | 268 | 78,8 |
| | | FeO | 72 | 21,2 |
| | | | 340 | 100,0. |

Die Tantalite von Kimito, deren spec. Gew. ungefähr 7,5 ist, ergeben eine genau der ersteren Formel entsprechende Zusammensetzung. Der Niobit von Grönland, dessen spec. Gew. 5,36 ist, giebt ein Beispiel für den zweiten Typus ab. Zwischen diese Grenzglieder stellen sich die verschiedenen Columbit-Varietäten. Uebrigens bin ich jetzt mit der Analyse der Columbite von verschiedenen Fundorten beschäftigt, um zu sehen, ob die Unterschiede im spec. Gewicht, welche sie zeigen, nicht immer in einfachen Beziehungen stehen zu den relativen Mengen Niobsäure und Tantalsäure, die darin enthalten sind.

Ich habe noch auf etwas aufmerksam zu machen, was diese Beziehungen wohl verwickelter sein lassen könnte: dafs nämlich die Niobsäure in den Columbiten von Haddam und von Bodenmais bestimmt, und in denen von Grönland vielleicht von einer sehr kleinen Menge einer anderen Metallsäure begleitet ist, die mir von allen den mir bekannten verschieden zu sein scheint. Aus ihr läfst sich ein Kalium-Fluor-Doppelsalz darstellen, welches mit dem Nioboxyfluorid-Doppelsalz isomorph zu sein scheint, aber erheblich weniger löslich ist. Ich habe bisher davon nur eine so kleine Menge erhalten können, dafs ich noch nicht eine bestimmte Ansicht über die chemische Natur dieses Körpers aussprechen kann. Aber ich glaube, dafs der Gehalt an ihm dafür zu gering ist, als dafs er in merklicher Weise auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der von mir untersuchten Salze Einflufs haben könnte.

# Ueber Unterniob- und Diansäure;

## von *F. v. Kobell* *).

Herr Prof. Marignac hat die Güte gehabt, mir über seine Untersuchungen der Unterniobsäure des Niobit von Bodenmais (spec. Gew. 6,35), Mittheilung zu machen. Nachdem er sich überzeugt hatte, dafs meine Angaben über das Verhalten dieser Säure gegenüber der von mir Diansäure genannten richtig seien **), hat sich bei weiterer Untersuchung herausgestellt, dafs obige Unterniobsäure Rose's, die bisher als die normale galt, keine einfache Säure sei, sondern 44 pC. Tantalsäure enthalte ***). Trennt man diese von der Säure als Ganzes, so verhält sich der Rest wie die Säure des Samarskit, Euxenit u. s. w., welche ich als eigen-

*) Aus den Berichten der Münchener Academie mitgetheilt.

**) — J'ai d'abord répété vos expériences avec votre acide dianique, elles ont donné exactement les resultats que vous avez annoncés, liqueur bleu et dissolution complète. — — Tout mon intéret se portait donc sur la dissolution d'acide hyponiobique que vous m'aviez envoyée. Je l'ai traitée en me conformant à vos indications, et, comme je m'y attendais, j'ai encore obtenu exactement les mêmes resultats que vous. — Ainsi j'ai constaté, ce dont je n'avois aucun doute, que tous les faits que vous avez annoncés sont d'une parfaite exactitude.

***) Die Trennungsmethode gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit des Fluohyponiobats von Kali gegenüber dem entsprechenden Fluotantalat — le premier se dissolvant dans 12,5 à 13 p. d'eau, le second dans 150 à 160 p. seulement. — — Cette méthode appliquée aux 60 grm. de columbite de Bodenmais a confirmé entièrement mes premiers essais et demontré que cet échantillon renfermait au moins 35,5 p. 100 d'acide tantalique (ou du moins d'un acide qui me parait offrir jusqu' ici tous les caractères attribués à l'acide tantalique) et environ 45,5 p. 100 d'acide hyponiobique, lequel après cette séparation ne diffère plus en rien de celui que fournissent les niobites du Groënland et les columbites d'Amérique (welche der Beschreibung nach Diansäure enthalten; ich konnte nur wenig von dem Grönländischen untersuchen).

thümlich unterschieden. Man mufs also von Rose's Säure nahezu die Hälfte wegnehmen, um an dem Rest das zu erkennen, wofür er das Ganze erklärt hat. Einen ähnlichen Tantalsäuregehalt derselben Unterniobsäure hatte schon Hermann angegeben, aber Rose hat ihm nach seinen und den Versuchen von Oesten widersprochen und noch in seiner letzten Abhandlung über die niobhaltigen Mineralien (Pogg. Annalen Bd. CXVIII. 1863) die betreffende Säure als einfache Unterniobsäure bezeichnet. Ich hatte auf die Autorität des berühmten Chemikers hin dessen Angaben angenommen, und waren sie, wie ich voraussetzte, richtig, so konnte kein Zweifel sein, dafs meine Diansäure eine andere Säure sei, als seine, für die normale anzusehende Unterniobsäure, und dafs sie auch ein verschiedenes Radical haben müsse. Die Versuche des Prof. Marignac bestätigen aber die Resultate Hermann's, und somit ändert sich, vorläufig wenigstens, der Standpunkt der Betrachtung. Die von mir bezeichnete Verschiedenheit der genannten Säuren, als Ganzes genommen, bleibt zwar bestehen, denn eine Säure mit 44 pC. Tantalsäure ist gewifs nicht gleichartig mit einer anderen, welche kein Tantal enthält; das für die Diansäure angenommene Radical fällt aber weg, da Rose die tantalhaltige und tantalfreie Säure für gleich und beide für Unterniobsäure erklärt hat. Dabei findet ein seltsames Umkehren der bisherigen Verhältnisse statt. Es wird nämlich künftig meine Diansäure als die *reine normale* Unterniobsäure zu betrachten sein, welche durch ihre blaue *Lösung mit Salzsäure und Zinn so leicht* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist, während die bisherige normale Unterniobsäure Rose's als eine Doppelsäure oder sehr *unreine abnorme* Unterniobsäure zu bezeichnen sein wird, welche durch ihre *Unlöslichkeit mit Salzsäure und Zinn so schwer* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist.

Räthselhaft bleibt übrigens immer noch, dafs ein Gemisch von ächter Tantalsäure, wie sie vom Tantalit von Kimito anerkannt ist, und von der Säure des Tyrit und Dianit (zur Diansäure gehörig) sich nicht so verhält, wie die mehrfach erwähnte tantalhaltige Säure des Niobit von Bodenmais. Es wird nämlich aus dergleichen Gemischen mit Salzsäure und Zinn eine blau oder grün filtrirende Flüssigkeit erhalten, während aus der tantalhaltigen Säure des Niobits von Bodenmais auf diese Weise keine gefärbte Flüssigkeit erhalten und überhaupt nur sehr wenig aufgelöst wird (siehe meine betreffenden Versuche im Journal für pract. Chemie LXXXIII, 8). — Prof. Marignac erwähnt, dafs die Fluorverbindungen des Tantals und Niobs mit Kalium vollkommen isomorph seien, und bestätigt damit den Isomorphismus ihrer Säuren, welche er als $Ta^2O^5$ und $Nb^2O^5$ betrachtet.

## Ueber das Monobromtoluol;

von *E. Glinzer* und *Rud. Fittig.*

Brom wirkt auf reines Toluol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung und Freiwerden von Bromwasserstoff ein. Die Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in die Monobromverbindung gelingt defshalb sehr viel leichter und bei weitem vollständiger als beim Benzol.

Um gröfsere Quantitäten dieser Verbindung zu erhalten, liefsen wir das Brom tropfenweise in reines Toluol fallen, welches sich in einer von aufsen gut gekühlten Retorte befand, die mit einer Wasser enthaltenden Vorlage versehen

war. Es erwies sich als praktisch, einen kleinen Ueberschufs von Toluol anzuwenden, weil dadurch die Bildung von höher siedenden Substitutionsproducten fast ganz vermieden wird. Nachdem alles Brom hinzugesetzt war, wurde gelinde erwärmt und die Flüssigkeit langsam in die Vorlage destillirt, darauf mit Natronlauge geschüttelt, das abgeschiedene Oel gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die gröfste Menge ging zwischen 175 und 185° über und aus diesem Destillat liefs sich sehr leicht ein sehr constant siedendes Product isoliren.

Das Monobromtoluol ist eine farblose, bei 179° siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande ist ihr Geruch nicht unangenehm; die noch nicht vollständig gereinigte Verbindung aber besitzt einen sehr stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Das spec. Gewicht wurde bei 21°,5 = 1,4092 gefunden. Um die Verbindung auf ihre Reinheit zu prüfen, haben wir sie analysirt.

0,2372 Grm. gaben 0,2612 Grm. Bromsilber = 0,11115 Grm. Br.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7H_7$ | 91 | 53,22 | — |
| Br | 80 | 46,78 | 46,85 |
| | 171 | 100,00. | |

Es ist auffallend, dafs das Monobromtoluol nahezu denselben Siedepunkt wie das Monochlortoluol (175 bis 176° nach Cannizzaro) besitzt, während doch sonst im Allgemeinen die Bromverbindungen beträchtlich höher sieden, als die analog zusammengesetzten Chlorverbindungen. Wir halten es indefs für möglich, dafs das Chlor- und Bromtoluol nicht analog constituirte Verbindungen sind, d. h. dafs in ihnen nicht dasselbe Wasserstoffatom des Toluols durch Chlor und durch Brom vertreten ist. Das Chlortoluol ist identisch mit dem Chlorbenzyl, es entsteht nach Cannizzaro auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol. Wir halten

es für sehr wahrscheinlich, dafs bei der Zersetzung des Benzylalkohols mit Bromwasserstoffsäure oder Bromphosphor kein Monobromtoluol, sondern eine damit nur isomerische, höher siedende Verbindung entstehen wird. Für die Annahme einer verschiedenen Constitution spricht auch das verschiedene Verhalten der Brom- und Chlorverbindung bei der Einwirkung derselben Agentien. Directe Versuche haben uns gezeigt, dafs sich z. B. das Chlortoluol zur Darstellung der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffe durchaus nicht eignet, dafs aber bei der Darstellung des Dibenzyls von Cannizzaro und Rossi im Gegentheil das Chlortoluol sehr grofse Ausbeute und fast gar keine Nebenproducte liefert, während man aus Bromtoluol nur eine sehr geringe Menge krystallisirten Dibenzyls, daneben aber sehr viel einer flüssigen, sehr hoch siedenden Verbindung erhält. Der Siedepunkt des Bromtoluols liegt übrigens nahezu in der Mitte zwischen dem des Brombenzols (150°) und dem des Bromxylols (210°), und es ist defshalb nicht der niedrige Siedepunkt dieser Verbindung, sondern vielmehr der hohe der Chlorverbindung das Auffallende.

## Ueber das Methyl- und Aethyltoluol; von *Denselben.*

### 1. *Methyltoluol.*

Die Darstellung dieser Verbindung geschah genau in derselben Weise, wie die des Methyl-Phenyls *). Gleiche

*) Diese Annalen CXXXI, 305.

Molecule Bromtoluol und Jodmethyl wurden gemischt mit absolut reinem *) Aether verdünnt und darauf etwas mehr als die nöthige Menge Natrium in dünnen Stückchen hinzugefügt. Trotzdem, dafs der Kolben mit dem Gemisch in einem grofsen Gefäfs mit kaltem Wasser stand, erhitzte sich die Flüssigkeit so stark, dafs Sieden eintrat und die gröfste Menge des Aethers und ein Theil des Jodmethyls abdestillirte. Als die Reaction vorüber war, gossen wir das Uebergegangene zurück. Es fand abermals heftige Einwirkung statt, und als wir nach einiger Zeit abdestillirten und das Product untersuchten, zeigte es sich, dafs eine grofse Menge von Toluol regenerirt war, von der die kleine Menge von gebildetem Methyltoluol nur äufserst schwierig getrennt werden konnte. Ein weit besseres Resultat erhielten wir, als wir stärker kühlten und durch beständigen Zusatz von Eis Sorge trugen, dafs während des ganzen Verlaufs der Reaction die Temperatur des Kühlwassers nicht über $0^0$ steigen konnte. Die Zersetzung verlief langsam und regelmäfsig, aber es fand doch in Folge einer secundären Zersetzung eine fortdauernde geringe Gasentwickelung statt und das nach dem Entfernen des Aethers erhaltene Destillat war nicht frei von Toluol, wenn gleich die Menge desselben weit geringer, als die des gebildeten Methyltoluols war. Letzteres wurde durch mehrmals wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

I. 0,2764 Grm. gaben 0,9183 Grm. Kohlensäure = 0,2504 Grm. C und 0,2346 Grm. Wasser = 0,0260 Grm. H.

II. 0,1728 Grm. gaben 0,5701 Grm. Kohlensäure = 0,1555 Grm. C und 0,1475 Grm. Wasser = 0,0163 Grm. H.

---

*) Zum Gelingen dieser Versuche ist es durchaus erforderlich, dafs der Aether vollständig wasser- und alkoholfrei ist und dafs auch die übrigen Materialien sehr sorgfältig entwässert sind.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_8$ | 96 | 90,56 | 90,82 | 89,98 |
| $H_{10}$ | 10 | 9,44 | 9,49 | 9,47 |
| | 106 | 100,00. | | |

Das Methyltoluol ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, welches bei 139 bis 140° siedet und bei 19°,5 das spec. Gewicht 0,8621 besitzt. Es riecht eigenthümlich, nicht benzolartig. Von dem gleich zusammengesetzten Aethyl-Phenyl unterscheidet es sich sofort durch seinen 6 bis 7° höher liegenden Siedepunkt, und noch deutlicher tritt diese Verschiedenheit beim Vergleich der Derivate beider Kohlenwasserstoffe hervor. Dagegen zeigt das Methyltoluol in jeder Hinsicht eine so vollständige Aehnlichkeit mit dem ebenfalls gleich zusammengesetzten Xylol des Steinkohlentheeröls, dafs wir geneigt sind, dasselbe für identisch damit zu halten.

Das Methyltoluol verbindet sich sehr leicht und vollständig mit rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz, auf gewöhnliche Weise dargestellt, in Wasser leicht löslich ist und nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser enthält.

I. 0,2023 Grm. dieses Salzes gaben 0,2798 Grm. Kohlensäure = 0,0763 Grm. C und 0,0766 Grm. Wasser = 0,0085 Grm. H.

II. 0,2317 Grm. gaben 0,1061 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0623 Grm. Ba.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_8$ | 96 | 37,86 | 37,72 | — |
| $H_9$ | 9 | 3,57 | 4,20 | — |
| Ba | 68,5 | 27,02 | — | 26,92 |
| S | 32 | 12,62 | — | — |
| $O_3$ | 48 | 18,93 | — | — |
| | 253,5 | 100,00. | | |

Beim raschen Erkalten der heifsen concentrirten Lösung schied sich dieses Salz in kleinen undeutlich krystallinischen Blättchen ab; bei sehr allmäligem Erkalten aber bildeten sich aufserordentlich characteristische, von einander isolirte, vollständig kugelige Aggregate, die aus kleinen, glänzenden, concentrisch gruppirten Schuppen bestanden. Im Aeufseren sowohl wie durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser unterscheidet dieses Salz sich sofort von dem in platten seideglänzenden Nadeln krystallisirenden äthyl-phenylschwefelsauren Baryt. Um das Salz mit dem xylolschwefelsauren Baryt vergleichen zu können, krystallisirten wir eine Portion des von Wahlforfs *) aus dem Xylol des Steinkohlentheers dargestellten Barytsalzes um und erhielten bei langsamem Erkalten dieselben eigenthümlichen kugeligen Aggregate, welche auf keine Weise von unserem Salze zu unterscheiden waren.

Aus dem Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kali das Kalisalz dargestellt. Dieses ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in farblosen, seideglänzenden Blättchen.

I. 0,2009 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0778 Grm. schwefelsaures Kali = 0,03496 Grm. K.

II. 0,1312 Grm. gaben 0,0507 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0227 Grm. K.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_8H_9SO_3$ | 185 | 82,52 | — | — |
| K | 39 | 17,48 | 17,40 | 17,37 |
| | 224 | 100,00. | | |

*) Diese Annalen CXXXIII, 38.

Da die Verschiedenheit des Aethyl-Phenyls und Xylols besonders deutlich bei den Nitroverbindungen hervortritt, stellten wir auch die Nitroverbindungen des Methyltoluols dar. Dasselbe wurde tropfenweise in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure geschüttet. Es fand jedesmal eine sehr heftige Einwirkung statt, und als schliefslich eine kleine Menge Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Oel ab, in welchem nach einiger Zeit sich Krystalle bildeten. Wir haben dieses Oel, welches ohne Zweifel die Mononitroverbindung war, nicht weiter untersucht, sondern die Lösung in rauchender Salpetersäure, nachdem aller Kohlenwasserstoff hinzugesetzt war, sofort erwärmt und einige Zeit unter Erneuerung der verdampften Säure in gelindem Sieden gehalten. Als darauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schied sich eine fast vollständig feste Masse ab. Diese wurde mit Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst. Aus der sehr verdünnten Lösung schieden sich nach längerem Stehen zuerst fast zolllange, haarfeine glänzende Nadeln aus, die nach abermaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 123°,5 zeigten. Die Quantität, in welcher diese Verbindung erhalten wurde, war verhältnifsmäfsig sehr gering, aber sie tritt constant auf, wenigstens erhielten wir sie bei mehrmaliger Darstellung jedesmal in kleiner Menge. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel des Dinitromethyltoluols $C_8H_8(NO_2)_2$.

0,1874 Grm. gaben 0,3358 Grm. Kohlensäure = 0,0915 Grm. C und 0,0695 Grm. Wasser = 0,0077 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 48,98 | 48,87 |
| $H_8$ | 8 | 4,08 | 4,12 |
| $N_2$ | 28 | 14,28 | — |
| $O_4$ | 64 | 32,66 | — |
| | 196 | 100,00. | |

Neben dieser Verbindung hatte sich, und zwar in bei Weitem vorwiegender Menge, eine andere, in Alkohol viel leichter lösliche Verbindung von derselben Zusammensetzung gebildet, welche beim langsamem Verdunsten der von den Nadeln getrennten alkoholischen Lösung in prachtvollen, von einander isolirten, farblosen und völlig durchsichtigen Krystallen erhalten wurde. Auf den ersten Blick scheinen diese Krystalle Rhomboëder zu sein, den Combinationen zufolge aber gehören sie dem monoklinen System an.

0,1818 Grm. gaben 0,3226 Grm. Kohlensäure = 0,0879 Grm. C und 0,0710 Grm. Wasser = 0,0078 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 48,98 | 48,40 |
| $H_8$ | 8 | 4,08 | 4,33 |
| $N_2$ | 28 | 14,28 | — |
| $O_4$ | 64 | 32,66 | — |
| | 196 | 100,00. | |

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 93°. Das von Luhmann dargestellte Dinitroxylol, welches freilich nicht in so grofsen schönen Krystallen erhalten wurde, schmilzt genau bei derselben Temperatur.

In der Mutterlauge von diesen Krystallen war noch eine kleine Menge der flüssigen Mononitroverbindung enthalten.

Rauchende Salpetersäure verwandelt also das Methyltoluol beim Erwärmen in zwei isomere Dinitroverbindungen, deren Schmelzpunkt um 30° von einander verschieden ist und von denen die eine, in vorwiegender Menge entstehende, aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem Dinitroxylol ist. Ob sich aus dem Xylol auch die bei 123°,5 schmelzende Verbindung bildet, wird die weitere, unter Beilstein's Leitung angestellte Untersuchung des Xylols darthun.

Die Ueberführung des Methyltoluols in die Trinitroverbindung ist aufserordentlich leicht. Man braucht nur den

Kohlenwasserstoff tropfenweise in ein anfangs kalt gehaltenes Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure zu schütten, dann einige Zeit gelinde zu erwärmen und die Masse in Wasser zu gieſsen, so erhält man einen breiartigen weifsen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich grofse, sternförmig vereinigte, blendend weifse Krystallnadeln bildet. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man die Lösung des Kohlenwasserstoffs in dem nitrirenden Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen läfst.

I. 0,1995 Grm. gaben 0,2922 Grm. Kohlensäure = 0,0797 Grm. C und 0,0551 Grm. Wasser = 0,0061 Grm. H.

II. 0,2078 Grm. gaben 0,2998 Grm. Kohlensäure = 0,0817 Grm. C und 0,0588 Grm. Wasser = 0,0065 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_8$ | 96 | 39,83 | 39,95 | 39,35 |
| $H_7$ | 7 | 2,90 | 3,06 | 3,18 |
| $N_3$ | 42 | 17,43 | — | — |
| $O_6$ | 96 | 39,84 | — | — |
| | 241 | 100,00. | | |

Der Schmelzpunkt der Trinitroverbindung wurde bei vielfach wiederholten Bestimmungen genau bei 137° gefunden. Sie ist in Alkohol nicht gerade sehr schwer, wenngleich weniger löslich als die Dinitroverbindung. Frisch umkrystallisirt sind die Krystalle völlig farblos und können im Dunkeln auch so aufbewahrt werden, am Lichte aber färben sie sich nach kurzer Zeit gelb.

Dieselbe Verbindung mit genau demselben Schmelzpunkt erhielten wir sowohl aus der flüssigen Mononitroverbindung, wie auch aus jeder der beiden isomeren Dinitroverbindungen beim Behandeln mit dem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften dieser Verbindung mit denen des Trinitroxylols, so ergiebt sich, wenn wirklich das Trinitroxylol identisch mit dem Trinitropetrol von Bussenius und Eisenstuck*) ist, allerdings eine erhebliche Verschiedenheit, denn unsere Verbindung ist leichter löslich in Alkohol und ihr Schmelzpunkt liegt über 30° niedriger. Bussenius und Eisenstuck aber hatten, wie sie selbst sagen, ein Gemenge zweier Verbindungen unter Händen, welche sie nicht zu trennen vermochten. Sie fanden bei der über 40° herauskrystallisirenden Verbindung, welche bei 169° schmolz, den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt bedeutend (durchschnittlich 1 pC.) höher, als die Formel des Trinitroxylols verlangt; die unter 20° herauskrystallisirte Verbindung, welche bei der Analyse weit bessere Zahlen lieferte, schmolz freilich auch noch sehr hoch, bei 162°, aber sie erstarrte erst bei 135 bis 140° wieder. Diese Angaben machen es sehr wahrscheinlich, dafs die letztere, in Alkohol leichter lösliche Verbindung identisch mit unserem Trinitromethyltoluol ist, dafs sie aber noch mit einer geringen Menge einer anderen Verbindung verunreinigt war, welche allerdings den Schmelzpunkt erhöhte, aber einmal in dem geschmolzenen Trinitroxylol gelöst, erst wieder mit diesem erstarrte. Wir glauben defshalb, dafs bei einer genauen Untersuchung des absolut reinen Xylols sich auch die Identität des Trinitroxylols mit dem Trinitromethyltoluol herausstellen wird. Dafs unsere Verbindung absolut rein war, kann keinem Zweifel unterliegen, denn wir haben sie sechs- bis achtmal, bald aus dem Kohlenwasserstoff, bald aus den anderen Nitroverbindungen dargestellt, und immer genau denselben Schmelzpunkt beobachtet; wir haben darauf die schön krystallisirte Verbindung noch stundenlang mit

*) Diese Annalen CXIII, 156.

dem nitrirenden Gemisch in gelindem Sieden gehalten, ohne dafs dadurch der Schmelzpunkt im Geringsten verändert wurde.

---

Eine sehr characteristische Verschiedenheit des Xylols vom Aethyl-Phenyl zeigt sich bei der Behandlung der beiden Kohlenwasserstoffe mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Während das Aethyl-Phenyl zu Benzoësäure oxydirt wird, liefert das Xylol Terephtalsäure. Wir haben das Methyltoluol auf dieselbe Weise behandelt und chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser genau in demselben Verhältnifs angewandt, wie bei den früheren Versuchen mit Aethyl-Phenyl *). Die Oxydation verlief sehr rasch unter Abscheidung einer weifsen Säure, die nach der Reinigung durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser alle Eigenschaften der Terephtalsäure besafs. Sie bildete ein schneeweifses, in Wasser und Alkohol fast vollständig unlösliches Pulver, welches nicht schmolz, sich aber ganz unzersetzt sublimiren liefs.

I. 0,1832 Grm. gaben 0,3916 Grm. Kohlensäure = 0,1068 Grm. C und 0,0666 Grm. Wasser = 0,0074 Grm. H.

II. 0,21085 Grm. gaben 0,4500 Grm. Kohlensäure = 0,1233 Grm. C und 0,0790 Grm. Wasser = 0,0087 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_8$ | 96 | 57,83 | 58,29 | 58,5 |
| $H_6$ | 6 | 3,62 | 4,03 | 4,1 |
| $O_4$ | 64 | 38,55 | — | — |
| | 166 | 100,00. | | |

Die geringe Differenz der gefundenen von den berechneten Zahlen erklärt sich durch eine geringe Verunreinigung

---

*) Siehe diese Annalen CXXXIII, 223.

mit einer anderen Säure, wahrscheinlich Toluylsäure, von der bekanntlich die Terephtalsäure nur äufserst schwierig zu trennen ist *).

Auch bei der Oxydation liefert demnach das Methyltoluol dasselbe Product, wie das Xylol.

### 2. *Aethyltoluol.*

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in derselben Weise wie die des Methyltoluols. Die Einwirkung des Natriums auf das mit Aether verdünnte Gemisch von Bromtoluol und Bromäthyl war bei weitem nicht so heftig, wie bei der Anwendung von Jodmethyl, aber trotzdem fanden wir das Abkühlen mit Eis nothwendig, um möglichst wenig Nebenproducte zu erhalten. Ganz lassen sich diese nicht vermeiden; ein Theil des Bromtoluols wird trotz aller Sorgfalt in Toluol zurückverwandelt, von dem sich indefs das Aethyltoluol sehr leicht durch Destillation trennen läfst.

Das Aethyltoluol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem des Methyltoluols ähnlichem Geruch. Es siedet constant bei 159 bis 160° und hat bei 21° das spec. Gewicht 0,8652.

I. 0,1850 Grm. gaben 0,6091 Grm. Kohlensäure = 0,1661 Grm. C und 0,1662 Grm. Wasser = 0,0184 Grm. H.

II. 0,1761 Grm. gaben 0,5769 Grm. Kohlensäure = 0,1573 Grm. C und 0,1588 Grm. Wasser = 0,0176 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ | 108 | 90,00 | 89,80 | 89,33 |
| $H_{12}$ | 12 | 10,00 | 9,98 | 10,01 |
| | 120 | 100,00. | | |

*) Vgl. Schwanert, diese Annalen CXXXII, 257; Beilstein, Zeitschrift für Chemie, neue Folge I, 213.

Das Aethyltoluol ist wahrscheinlich verschieden von allen bis jetzt bekannten gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, denn das Cumol aus der Cuminsäure siedet bei 151 bis 152° *), das aus Steinkohlentheer bei 166° **); näher liegt der Siedepunkt des Mesitylens, 162 bis 163°, aber von diesem unterscheidet sich das Aethyltoluol sofort durch sein Verhalten gegen Reagentien.

Das Aethyltoluol löste sich leicht und unter heftiger Reaction in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure auf. Als nach längerem Stehen die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, schied sich eine gelbe, ölige, nicht krystallisirende Nitroverbindung ab. Da diese sich nicht unzersetzt destilliren liefs, besafsen wir kein Mittel, uns von ihrer Reinheit zu überzeugen. Sie wurde defshalb, nach dem Waschen mit Wasser, neben Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,2316 Grm. gaben 0,4224 Grm. Kohlensäure = 0,1152 Grm. C und 0,1027 Grm. Wasser = 0,0114 Grm. H.

II. 0,1803 Grm. gaben 0,3320 Grm. Kohlensäure = 0,0905 Grm. C und 0,0783 Grm. Wasser = 0,0087 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ | 108 | 51,4 | 49,74 | 50,21 |
| $H_{10}$ | 10 | 4,8 | 4,92 | 4,82 |
| $N_2$ | 28 | 13,4 | — | — |
| $O_4$ | 64 | 30,4 | — | — |
| | 210 | 100,0. | | |

Die erhaltenen Zahlen stimmen nahezu mit den für das Dinitroäthyltoluol berechneten überein, aber wir können darauf nicht viel Gewicht legen, da wir eben nicht im Stande

*) Nach Versuchen, die unter meiner Leitung im hiesigen Laboratorium angestellt wurden. Gerhardt (Ann. chim. phys. [3] V, 14, 111) fand ihn bei 153°, Abpl (diese Annalen LXIII, 313) bei 148°. *Fittig.*

**) Beilstein, Zeitschrift f. Chemie, neue Folge I, 277.

waren, uns zu überzeugen, ob wir eine einfache Verbindung oder ein Gemenge mehrerer Substanzen unter Händen hatten.

Bei sehr lange fortgesetztem Erwärmen des Aethyltoluols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure geht dasselbe in eine krystallisirende Trinitroverbindung über, die sich aus Alkohol in ziemlich grofsen, wie es scheint, rhomboëdrischen Krystallen abscheidet, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Es ist indefs äufserst schwierig, nur eine einigermafsen erhebliche Menge dieser Krystalle zu erhalten, da auch nach sehr langem Kochen der gröfste Theil der entstandenen Nitroverbindungen noch flüssig ist und die Krystalle schwer von den anhängenden flüssigen Verbindungen vollständig zu trennen sind. In dem letzteren Umstande liegt auch wahrscheinlich die Ursache, dafs bei der Analyse der Krystalle der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde.

0,2089 Grm. gaben 0,3156 Grm. Kohlensäure = 0,08607 Grm. C und 0,0669 Grm. Wasser = 0,0074 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 108 | 42,35 | 41,20 |
| $H_9$ | 9 | 3,53 | 3,55 |
| $N_3$ | 42 | 16,47 | — |
| $O_6$ | 96 | 37,65 | — |
| | 255 | 100,00. | |

Durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Aethyltoluol fast eben so leicht, wie das Methyltoluol oxydirt. Die so erhaltene Säure besafs alle Eigenschaften der Terephtalsäure, aber bei mehreren Analysen wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt constant zu hoch gefunden.

| | Berechnet $C_8H_6O_4$ | Gefunden I. | II. | III. | IV. | Berechnet $C_9H_8O_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 57,83 | 59,75 | 58,5 | 58,9 | 59,42 | 60,00 |
| H | 3,62 | 4,80 | 4,1 | 3,9 | 4,56 | 4,44. |

Da diese Zahlen besser für die Säure $C_9H_8O_4$ als für die Terephtalsäure pafsten und die analysirten Proben von verschiedenen Darstellungen herrührten, glaubten wir anfänglich, dafs sich die der Terephtalsäure homologe Säure gebildet habe, aber die Ungenauigkeit der Analysen konnte auch von einer mit siedendem Wasser nicht zu entfernenden Verunreinigung der Terephtalsäure herrühren. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, wiederholten wir die Oxydationsversuche mit einem ziemlichen Ueberschufs von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und erhitzten noch einige Zeit, nachdem der Kohlenwasserstoff verschwunden war, um die möglicher Weise gebildeten intermediären Säuren ebenfalls vollständig zu oxydiren. Die auf diese Weise erhaltene Säure gab bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Terephtalsäure berechneten übereinstimmten.

I. 0,2868 Grm. gaben 0,6067 Grm. Kohlensäure = 0,16546 Grm. C und 0,0997 Grm. Wasser = 0,01107 Grm. H.

II. 0,1561 Grm. gaben 0,3287 Grm. Kohlensäure = 0,08965 Grm. C und 0,0512 Grm. Wasser = 0,00568 Grm. H.

| | Berechnet | | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 57,83 | 57,69 | 57,43 |
| $H_6$ | 6 | 3,62 | 3,86 | 3,64 |
| $O_4$ | 64 | 38,55 | — | — |
| | 166 | 100,00. | | |

Zur weiteren Bestätigung haben wir aus dieser Säure durch Erhitzen mit Wasser und gepulvertem Marmor das Kalksalz dargestellt. Es war, wie der terephtalsaure Kalk, in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirte aus der noch sehr verdünnten heifsen Lösung beim Erkalten in sehr kleinen Nadeln.

0,14655 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen im Gebläsefeuer 0,04045 Grm. Aetzkalk = 0,02889 Grm. Ca.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8H_4O_4$ | 164 | 80,40 | — |
| $Ca_2$ | 40 | 19,60 | 19,71 |
| | 204 | 100,00. | |

Wir glauben es durch diese Versuche als bewiesen betrachten zu dürfen, dafs das Aethyltoluol, eben so wie das Methyltoluol, bei vollständiger Oxydation nur Terephtalsäure liefert und dafs der bei den ersten Analysen zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt einer Verunreinigung der Terephtalsäure mit einem intermediären Oxydationsproduct, vielleicht Toluylsäure, zuzuschreiben ist, welches bei fortgesetzter Behandlung mit dem oxydirenden Gemisch ebenfalls in Terephtalsäure übergeht.

---

Durch diese Versuche werden die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche der Eine von uns früher, ehe die vorliegende Arbeit zum Abschlufs gelangt war, an einem anderen Orte*) entwickelte, in jeder Hinsicht bestätigt. Das Xylol des Steinkohlentheeröls ist Toluol, in dem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Die augenblicklich noch vorhandene geringe Verschiedenheit der Trinitroverbindungen wird — wir zweifeln nicht daran — bei einer genauen Untersuchung des absolut reinen Xylols verschwinden. Da das Toluol selbst aber identisch mit dem methylirten Benzol ist, so mufs das Xylol als Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$ betrachtet werden, und

*) Nachrichten v. d. königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 30. Nov. 1864, S. 352; Zeitschrift für Chemie, neue Folge, 1, 4.

es läfst sich voraussehen, dafs durch nochmalige Einführung von Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheer identischer Kohlenwasserstoff entstehen wird *). Die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers lassen sich defshalb in folgende Reihe zusammenstellen :

| | | Siedepunkt |
|---|---|---|
| Benzol . . . . . | $C_6H_6$ | 82° |
| Methylbenzol (Toluol) . | $C_6H_5(CH_3)$ | 111° |
| Dimethylbenzol (Xylol) . | $C_6H_4(CH_3)_2$ | 139° |
| Trimethylbenzol (Cumol) | $C_6H_3(CH_3)_3$ | 166°. |

Ein Tetramethylbenzol $C_6H_2(CH_3)_4$ ist bis jetzt nicht bekannt, denn die unter dem Namen „Cymol" bekannten Kohlenwasserstoffe, denen wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ zukommt und die nicht (wie z. B. das bei 170 bis 172° siedende Cymol aus Steinkohlentheer von Mansfield) unreines Cumol sind, sind anders constituirt und gehören nicht in diese Reihe.

Dieser einfachen Reihe von Kohlenwasserstoffen laufen andere parallel, deren Glieder dadurch gebildet sind, dafs an die Stelle von Wasserstoff im Benzol andere, dem Methyl homologe Alkoholradicale getreten sind. Hierher gehören das Aethyl- und Amylbenzol und das Aethyltoluol (= Aethyl-Methyl-Benzol). Der Grund der Verschiedenheit des Aethylbenzols und Aethyltoluols vom Xylol und Cumol liegt darin, dafs bei den ersteren Verbindungen ein Wasserstoffatom des Benzols durch Aethyl $C_2H_5$ [= methylirtes Methyl $CH_2(CH_3)$] vertreten ist, das eine Methylatom also ein Wasserstoffatom vertritt, welches nicht dem Benzol, sondern einem anderen Methylatome angehört, während beim Xylol und Cumol die Methylatome nur an die Stelle von Wasserstoffatomen des

*) Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Ernst ausführte, haben diese Annahme bereits zur Gewifsheit erhoben. *Fittig.*

Benzols getreten sind. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Verschiedenheit:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_6$ | $C_6H_5(CH_3)$ | |
| Benzol | Toluol | |
| | $C_6H_4(CH_3)_2$ | $C_6H_5[CH_2(CH_3)]$ |
| | Xylol | Aethylbenzol |
| | $C_6H_3(CH_3)_3$ | $C_6H_4(CH_3)[CH_2(CH_3)]$ |
| | Cumol | Aethyltoluol. |

Sehr interessant ist das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das Methylbenzol (Toluol), das Aethylbenzol, das Amylbenzol und wir dürfen wohl annehmen, alle Kohlenwasserstoffe, welche durch Vertretung von nur einem Wasserstoffatom des Benzols durch ein beliebiges, dem Methyl homologes Radical gebildet sind, liefern bei vollständiger Oxydation Benzoësäure, indem nur das Kohlenstoffatom des einen in das Benzol eingetretenen Methylradicals festgehalten wird, alle übrigen, viel weniger festgebundenen Kohlenstoffatome aber sich abspalten. Dasselbe ist der Fall bei den Kohlenwasserstoffen, welche durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen des Benzols gebildet sind, beim Xylol und Aethyltoluol; sie behalten bei der Oxydation nur den Kohlenstoff der beiden direct in das Benzol eingetretenen Methylradicale, alle übrigen Kohlenstoffatome spalten sich auch hier ab, und es entsteht eine Säure mit $C_8$. Dafs diese Säure nicht die der Benzoësäure homologe Toluylsäure, sondern Terephtalsäure ist, hat seinen Grund darin, dafs die Toluylsäure selbst, wie die Versuche von Beilstein und Schepper*) mittlerweile bewiesen haben, durch weitere Oxydation in Teraphtalsäure übergeht. Es läfst sich mit ziemlicher Gewifsheit voraussagen, dafs das Cumol, das Aethylxylol und alle anderen Kohlenwasserstoffe, in denen

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge I, 213.

drei Wasserstoffatome des Benzols vertreten sind, eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen liefern werden.

Diefs Verhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ist aber defshalb von besonders grofser Wichtigkeit, weil es uns einen Rückschlufs aus dem Oxydationsproduct auf die Constitution des Kohlenwasserstoffs ermöglicht. Das Cumol aus der Cuminsäure z. B. liefert bei der Oxydation Benzoësäure, es ist demnach durch Austritt nur eines Wasserstoffatoms des Benzols gebildet, also Propyl-Benzol $C_6H_5(C_3H_7)$; das Cymol im Römisch-Kümmelöl geht bei der Oxydation in Terephtalsäure über, in ihm müssen defshalb 2 Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale vertreten sein, es ist Propyl-Methyl-Benzol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, und es wird sich künstlich aus Bromtoluol und Brompropyl auf dieselbe Weise, wie das Aethyl-Toluol, darstellen lassen.

Kekulé hat vor Kurzem *) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Chlorbenzyl sich dadurch von dem eigentlichen Monochlortoluol unterscheide, dafs in ihm ein Wasserstoffatom des eingetretenen Methyls durch Chlor ersetzt sei, $C_6H_5(CH_2Cl)$, während im eigentlichen Monochlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ ein zweites Wasserstoffatom des Benzols substituirt sei. Da nun aber das von Cannizzaro durch Einwirkung von Chlor auf Toluol erhaltene, bei 175 bis 176° siedende Chlortoluol identisch mit dem Chlorbenzyl ist, so mufs, wenn Kekulé's Ansicht richtig ist, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlortoluol und Jodmethyl Aethylbenzol, aber kein Xylol, und bei Anwendung von Bromäthyl nicht Aethyltoluol, sondern Propylbenzol, d. i. das Cumol aus der Cuminsäure entstehen. Wir wendeten bei unseren ersten Versuchen ein Gemisch von Chlortoluol und Jodmethyl an, erhielten aber so wenig glatte Zersetzungen,

*) Bull. de la soc. chim., Févr. 1865, 104.

dafs wir später nur mit der Bromverbindung arbeiteten. Der Gegenstand erschien uns in theoretischer Beziehung aber von so grofser Wichtigkeit zu sein, dafs wir die früher abgebrochenen Versuche jetzt wieder aufgenommen haben. Vielleicht gelingt es, bei der Anwendung von Bromäthyl statt des Jodmethyls eine regelmäfsiger verlaufende Zersetzung zu erzielen. Sollte wirklich bei diesem Versuche das Cumol aus der Cuminsäure entstehen, so wäre dadurch nicht allein die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs aufs Unzweifelhafteste festgestellt, sondern auch zugleich die in der vorstehenden Notiz ausgesprochene Ansicht, dafs das Chlor- und Bromtoluol verschieden constituirte Verbindungen seien, als bewiesen zu betrachten.

Wir werden in kurzer Zeit weitere Mittheilungen über diese interessanten Kohlenwasserstoffe machen.

Laboratorium in Göttingen, den 1. Juli 1865.

---

## Ueber eine neue Synthese des Acetons;

von *C. Friedel* *).

Pebal und Freund **) haben vor einigen Jahren das Aceton in der Art durch Synthese dargestellt, dafs sie Zinkmethyl auf Chloracetyl einwirken liefsen, und sie gaben damit der Ansicht eine experimentale Stütze, welche Chancel und Gerhardt sich über die Constitution des gewöhnlichen Acetons und der ganzen Classe an es sich anschliefsender Körper gebildet hatten.

*) Compt. rend. LX, 930.

**) Diese Annalen CXVIII, 21.

Ich habe mich gefragt, ob diese schöne Reaction wohl die einzige sei, welche Aceton entstehen lassen könne, oder ob es nicht möglich sei, denselben Körper auch durch Synthese darzustellen ohne von Acetyl und Methyl enthaltenden Verbindungen auszugehen. Es schien mir, dafs das Chloraceten einen Ausgangspunkt für in dieser Richtung anzustellende Versuche abgeben könne. Bekanntlich hat diese von Harnitzky*) durch Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Aldehyd erhaltene interessante Chlorverbindung diesem Chemiker schon dazu gedient, die Benzoësäure zu Zimmtsäure umwandeln zu lassen; mit Wasser zusammengebracht bildet sie wieder Aldehyd. Es war zu erwarten, dafs bei Einwirkung des Chloracetens auf die Natriumverbindung des Methylalkohols Aceton oder ein damit isomerer Körper erhalten werde. Es ergab sich, dafs Aceton selbst unter diesen Umständen entsteht.

Nachdem ich, unterstützt durch die Beihülfe von Harnitzky bei dieser beschwerlichen und schwierigen Darstellung, eine gewisse Menge krystallisirbaren Chloracetens dargestellt hatte, wog ich eine dem Chlorgehalt des Chloracetens entsprechende Menge Natrium ab und löste dieselbe in gereinigtem und wohl getrocknetem Holzgeist. Durch Destillation wurde der gröfste Theil des überschüssigen Methylalkohols verjagt, und dann das Chloraceten in kleinen Portionen zu der gut abgekühlten Natriumverbindung des Methylalkohols gesetzt. Die Einwirkung war ziemlich gelinde, und alsbald sah man Chlornatrium sich ausscheiden. Das Ganze wurde nun der Destillation unterworfen, und dem Destillat gepulvertes trockenes Chlorcalcium zugesetzt. Letzteres wurde sofort zu einem fast festen Brei, auf welchem eine klare Flüssigkeit schwamm. Nach einigem Stehen wurde,

*) Diese Annalen CXI, 192. *D. R.*

was im Wasserbad überging, abdestillirt und das Destillat mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali behandelt, um den Methylalkohol zu oxydiren, welcher, wie diefs Péan de Saint-Gilles gezeigt hat, durch Oxydationsmittel viel leichter angegriffen wird, als das Aceton.

Auf diese Art wurde eine Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des gewöhnlichen Acetons besafs, in Wasser löslich war und, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet, bei der Destillation zwischen 56 und 60° überging. Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden Zahlen erhalten, welche den von der Formel des Acetons geforderten nahe kamen, indefs etwas zu klein waren. Zwei nochmalige Behandlungen mit übermangansaurem Kali und Chlorcalcium ergaben endlich ein bei 56 bis 57° siedendes, bei der Analyse die der Formel des Acetons entsprechenden Zahlen ergebendes Product. Bei dem Schütteln mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron löste sich dieses Product unter Erwärmung, und dann bildete sich eine krystallinische, aus glänzenden perlmutterartigen Schuppen bestehende Verbindung.

Das Chloraceten wirkt also auf die Natriumverbindung des Methylalkohols ein unter Bildung von Aceton :

$$C_2H_3Cl + CH_3NaO = NaCl + C_3H_6O.$$

Der Sauerstoff, welcher bei der durch Pebal und Freund entdeckten Reaction in dem Radical Acetyl enthalten war, begleitet hier das Methyl, ohne dafs das sich bildende Product ein anderes wäre, Es scheint mir somit nicht, dafs man ohne jegliche Einschränkung das Aceton als Methyl-Acetyl betrachten könne; man könnte es ebensowohl als Vinyl-Oxymethyl betrachten. Eine andere Thatsache, welche dafür zu sprechen scheint, dafs der Sauerstoff nicht eine wesentliche Rolle bei der Gruppirung der das Aceton zusammensetzenden Atome spiele, ist die Existenz der Jod-

verbindung des Isopropyls, welche sauerstofffreie Verbindung sich von dem Aceton ableitet, und Isopropylalkohol und durch Oxydation des letzteren wiederum Aceton bilden kann.

---

# Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper,

von *L. Carius.*

## 2) Zuckerähnlicher Körper aus Benzol.

Betrachtet man der Traubenzucker oder ihm isomere Körper, z. B. den Inosit, als sechssäurige Alkohole, so führt die schematische Formel derselben auf die Annahme des Radicales $C_6H_6^{VI}$; es lag daher sehr nahe, zwischen dem Benzol, $C_6H_6$, und diesem hypothetischen Radicale dieselbe Beziehung vorauszusetzen, wie zwischen dem Aethylen und dem Radicale des Aethylenalkohols. Ich habe schon vor drei Jahren *) darauf aufmerksam gemacht, dafs der Weg, diese Frage zu entscheiden, wahrscheinlich in der Untersuchung der Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Benzol liege. Rosenstiehl **) versuchte vergeblich auf dem Wege der Behandlung mit essigsauram Silber aus Sechsfach-Chlorbenzol Traubenzucker darzustellen, indem dabei nur chlorhaltige Verbindungen erhalten wurden.

Ich theile im Folgenden die Resultate einer Untersuchung mit, welche sicher nachweisen, dafs das Benzol zu einer

*) Diese Annalen CXXIV, 265.

**) Compt. rend. LIV, 178; auch Jahresber. f. 1862, 481.

*zuckerähnlichen* Verbindung, $C_6H_{12}O_6$, in der oben genannten Beziehung steht. Diese Verbindung ist aber nicht Traubenzucker oder überhaupt eine bisher bekannte, sondern eine neue Substanz, die ich *Phenose* nennen will.

*Trichlorhydrin der Phenose*, $\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_6H_6^{VI}\\H_3\end{matrix}$. Wie ich schon früher *) andeutete, verbindet sich Benzol direct mit Unterchlorigsäurehydrat nach der Gleichung :

$$C_6H_6 + \left(O\Big|\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right)_3 = \begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, wie ich für solche Additionsproducte überhaupt angab. Leider läfst sie sich aber nur überaus mühsam in gröfseren Mengen erhalten; da nämlich die Addition nur dann leicht stattfindet, wenn man das Benzol in eine concentrirte Lösung von Unterchlorigsäurehydrat bringt, so wird, während ein Theil des letzteren sich direct mit Benzol verbindet, der gröfsere Theil zersetzt. Diese Zersetzung scheint aber hauptsächlich auf Kosten des schon gebildeten, gegen Oxydationsmittel sehr empfindlichen, Chlorhydrins stattzufinden, was man aus der reichlichen Bildung von Kohlensäure während des Versuches schliefsen darf. — Die besten Resultate erhielt ich durch Anwendung von je 216 Grm. Quecksilberoxyd in etwa 1 Liter Wasser und 26 Grm. Benzol; man erhält gegen 6 Grm. Trichlorhydrin. Sollte die Darstellung der unterchlorigen Säure nicht gut gelingen, so ist es besser, sie zu anderen Zwecken zu verwenden, da die in solchen Fällen entstandene Chlorsäure die kleine Menge Substanz, welche sich vielleicht bilden würde, fast völlig zersetzt. Die unterchlorige Säure wird in Eiswasser abgekühlt, das Benzol zugesetzt, stark geschüttelt und diefs oft wiederholt, bis

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

nach 2 Tagen etwa die unterchlorige Säure verschwunden ist.

Das gebildete Trichlorhydrin befindet sich fast vollständig in der Lösung, welche abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt wird. Nach Abdestilliren des Aethers aus der Lösung bleibt das Trichlorhydrin als farblose, dicke Flüssigkeit zurück, die man vor Luftzutritt geschützt bei niederer Temperatur stehen läfst. Das Trichlorhydrin krystallisirt dann allmälig aus, und es bleibt eine Lösung, die im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedampft noch etwas fast reines Trichlorhydrin liefert. Für die Analyse habe ich die Substanz noch durch Umkrystallisiren aus Aether, Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure gereinigt.

Die Analyse durch Verbrennung mit chromsaurem Blei und für Bestimmung des Chlors durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure gab :

| | Angewandt | Kohlensäure | Wasser | Angewandt | Chlorsilber | Silber |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,2545 | 0,2874 | 0,0918 | 0,1680 | 0,3035 | 0,0018 |
| 2. | 0,1819 | 0,2049 | 0,0633 | 0,2313 | 0,4175 | 0,0030 |

| | Gefunden 1. | Gefunden 2. | Berechnet nach der Formel $C_6H_6Cl_3O_3$ : |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,80 | 30,72 | 30,57 |
| Wasserstoff | 4,00 | 3,87 | 3,82 |
| Chlor | 45,01 | 45,05 | 45,23 |
| Sauerstoff | — | — | 20,38 |
| | | | 100,00 |

Das Trichlorhydrin der Phenose ist im reinen Zustande bei niederer Lufttemperatur fest und krystallisirt in farblosen, oft ziemlich grofsen aber sehr dünnen Blättchen, deren Form ich nicht bestimmen konnte; unter dem Mikroscop erscheint es in breiten, denen der Benzoësäure ähnlichen Nadeln. Es

schmilzt schon bei etwa + 10°, sein Schmelzpunkt wird aber durch Spuren von anhängendem Alkohol, Aether, Benzol oder Wasser erniedrigt; da es ferner aus der Luft rasch Wasser aufnimmt, und auch allmälig in braune theerartige Zersetzungsproducte übergeht, so ist eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes sehr schwer. Beim Erhitzen verdampft ein Theil unzersetzt, aber schon unter 100° erleidet es theilweise Zersetzung. Beim Kochen seiner Lösung verdampft ein grofser Theil mit dem Wasser. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser wenig, zieht aber an der Luft rasch etwas Wasser an unter Bildung einer zähen Flüssigkeit. — Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack.

Durch Alkalien wird das Trichlorhydrin sehr leicht unter Abscheidung alles Chlors zersetzt; neben Chlormetall bilden sich hierbei stets zwei Körper, von denen der eine, die in der folgenden Abhandlung beschriebene *Benzonsäure*, wenn die Reaction heftig war, fast allein auftritt; der zweite ist die Phenose, welche nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix} + \left(O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right)_3 = \left.O_6\right\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix} + (ClK)_3.$$

Das Trichlorhydrin schliefst sich in seinem Verhalten gegen Salpetersäure auffallend an die wasserstoffreicheren organischen Körper, die s. g. Fettkörper, an. Erhitzt man es mit verdünnter Salpetersäure, so wird es leicht oxydirt und bildet Oxalsäure; setzt man zugleich salpetersaures Silber zu, so wird schon bei 100° alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, wie es in ähnlicher Weise nur bei Chloräthyl u. s. w. der Fall ist. Nitroverbindungen habe ich bis jetzt nicht erhalten können.

*Phenose*, $\left.O_6\right\}\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}$. Die Darstellung dieser Verbindung ist mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Ver-

setzt man die wässerige Lösung des Trichlorhydrins mit Kalihydrat und erwärmt, so wird selbst noch bei starker Verdünnung fast nur Benzoësäure gebildet, und die geringen Mengen von Phenose, die entstanden, durch den nothwendigen Ueberschufs von Kalihydrat in humusartige Körper verwandelt. Sogar Barythydrat wirkt zu heftig ein, besonders auch, weil der Ueberschufs desselben aus dem entstandenen zuckerähnlichen Körper eine Säure bildet. Kohlensaures Natron in verdünnter Lösung bewirkt fast allein Bildung von Phenose, die auch gröfsentheils unzersetzt erhalten werden kann, obgleich auf einem sehr umständlichen Wege.

Die beste Methode der Darstellung ist folgende. Man löst Trichlorhydrin, 1 Mol., in etwas Alkohol und mischt mit viel Wasser, so dafs eine klare, nur etwa 1 pC. haltende Lösung entsteht, setzt dann kohlensaures Natron, 3 Mol., hinzu und erwärmt die sich bald schwach bräunende Lösung im Kolben auf dem Wasserbade 6 bis 8 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun genau mit Salzsäure neutralisirt, und zur Entfernung der zugleich gebildeten kleinen Menge Benzoësäure und Spuren unveränderten Trichlorhydrins wiederholt mit Aether geschüttelt, darauf vorsichtig fast zur Trockne verdampft, und der Brei von Kochsalzkrystallen mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdampft, und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt; das Filtrat enthält die Phenose mit wenig mehr Kochsalz als der Verbindung $C_6H_{12}O_6$, NaCl entspricht; es liefert beim langsamen Verdunsten neben Kochsalzkrystallen tafelförmige Krystalle, die jener Verbindung anzugehören scheinen. — Die letzte alkoholische Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und durch essigsaures Blei genau ausgefällt, das Filtrat und die alkoholische Waschflüssigkeit mit Ammoniak versetzt und mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt,

der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat durch sehr vorsichtige Behandlung mit kohlensaurem Silber von den letzten Spuren von Chlorwasserstoff befreit und verdampft, oder, wenn es nicht ganz farblos sein sollte, vorher mit (*kalkfreier*) Thierkohle behandelt.

Der zähflüssige Rückstand mufs auf Chlor geprüft werden; enthält er Chlor, so bestimmt man dessen Menge und erwärmt die wässerige Lösung mit Barythydratlösung, $(BaH\Theta)_2$ auf 1 At. vorhandenen Chlors, entfernt den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff durch kohlensaures Silber und verdampft von Neuem.

Man erhält durch längeres Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume die Phenose als feste, schwach gefärbte, amorphe Masse, die an der Luft zerfliefst; sie schmeckt süfs, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Die Analyse durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab aus 0,3212 Grm. Substanz 0,4674 Kohlensäure und 0,2020 Wasser.

| | Gefunden | Berechnet nach der Formel $C_6H_{12}\Theta_6$ : |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,68 | 39,99 |
| Wasserstoff | 6,99 | 6,68 |
| Sauerstoff | — | 53,55 |
| | | 100,00 |

Andere Analysen gaben bis um 0,7 pC. Kohlenstoff zu wenig, was seinen Grund in der Schwierigkeit, die Substanz ohne Anziehung von Wasser abzuwägen, und in einem fast nicht zu vermeidenden kleinen Gehalt von unorganischen Substanzen (Kalk) hat.

Beim Erhitzen wird die Phenose braun, und schon etwas über 100° unter Verbreitung von Caramelgeruch zersetzt. Bei trockener Destillation erhält man, während viel Kohle zurückbleibt, ein saures Destillat, auf dem eine theerartige

Flüssigkeit schwimmt; die saure Flüssigkeit enthält reichlich *Essigsäure*, welche ich durch Darstellung von essigsaurem Baryum und Silber sicher nachgewiesen habe.

Die Phenose wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien rasch in humusartige Körper verwandelt; letztere bilden aber zugleich eine Säure, die der aus Traubenzucker entstehenden Glucinsäure zu entsprechen scheint. Man erhält diese Säure leicht durch Behandlung der Phenose in verdünnter Lösung mit überschüssiger Barythydratlösung bei 100°, Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure und Verdampfen der durch Thierkohle entfärbten Lösung als farblose, amorphe, an der Luft rasch zerfliefsende Masse. Ihre Lösung reagirt sauer und bildet in Wasser leicht lösliche amorphe Salze mit den Metallen der Alkalien und Erden, deren Lösung mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber weifse flockige Niederschläge giebt. Der Bleiniederschlag wird beim Erwärmen mit der Flüssigkeit körnig-krystallinisch, der Silberniederschlag erst bei längerem Kochen reducirt. Diese Beständigkeit des Silbersalzes und der Umstand, dafs sie Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reducirt, unterscheidet die Säure leicht von der Phenose. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie leicht zu Oxalsäure oxydirt.

Die Analyse des bei 60° getrockneten Calciumsalzes gab aus 0,2466 Grm. Substanz 0,3236 Kohlensäure und 0,1276 Wasser; ferner aus 0,2418 Grm. Substanz 0,0616 kohlensauren Kalk.

| | Gefunden | Berechnet nach der Formel $C_6H_{11}CaO_6$ : |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,79 | 36,17 |
| Wasserstoff | 5,75 | 5,53 |
| Calcium | 10,19 | 10,05 |
| Sauerstoff | — | 48,23 |
| | | 100,00 |

Die Säure enthält also Wasserstoff und Sauerstoff noch im Verhältnifs des Wassers; wahrscheinlich enthält sie aber nicht $C_6H_{12}O_6$, sondern ähnlich der Glucinsäure diese Elemente weniger denen von Wasser.

Metallverbindungen der Phenose lassen sich wegen dieser leichten Veränderlichkeit durch Alkalien schwer darstellen. Die alkoholische Lösung der Phenose giebt mit einer solchen von Kalihydrat einen zähen Niederschlag einer Kaliumverbindung, die rasch mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst durch Fällen mit essigsaurem Blei und Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff noch unveränderte zuckerähnliche Substanz wiedergewinnen läfst. Die Lösung der Phenose löst ferner Kalk- oder Barythydrat und selbst frisch gefällten kohlensauren Kalk, wobei sich aber keine Kohlensäure entwickelt.

Der erwähnte Bleiniederschlag ist flockig und weifs und färbt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit röthlichbraun. Für die Analyse habe ich diese Verbindung dargestellt durch Fällung der Lösung der Phenose mit ammoniakalischem essigsaurem Blei, Auswaschen vor Kohlensäure geschützt und Trocknen bei 60° im Wasserstoffstrom. Der Niederschlag enthielt keine wägbare Menge von Kohlensäure, die er feucht sehr rasch aus der Luft aufnimmt.

Die Analyse gab durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,5265 Grm. Substanz 0,1780 Kohlensäure und 0,0426 Wasser; ferner 1) aus 0,4118 Substanz 0,4727 und 2) aus 0,2965 Substanz 0,3418 schwefelsaures Blei.

| | Gefunden | | Berechnet nach der Formel $O_6\{^{C_6H_6}_{Pb_2}$ |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| Kohlenstoff | 9,22 | — | 9,06 |
| Wasserstoff | 0,90 | — | 0,75 |
| Blei | 78,45 | 78,79 | 78,11 |
| Sauerstoff | — | — | 12,08 |
| | | | 100,00. |

Im Molecul der Phenose sind also 6 At. H durch Metalle ersetzbar. Die zahlreichen Versuche, intermediäre Aether darzustellen, scheiterten bis jetzt an der leichten Zersetzbarkeit der Phenose unter Bildung humusartiger Körper; ich hoffe aber, dieses Ziel zu erreichen, indem ich, in ähnlicher Weise wie bei Darstellung der Aether des Propylphycites, von dem Trichlorhydrin ausgehe.

In Schwefelsäurehydrat löst sich die Phenose ohne Färbung und giebt nach vorsichtigem Verdünnen durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches Baryumsalz, dessen Lösung beim Stehen und besonders Verdampfen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryum zersetzt wird.

Ich habe bis jetzt keinen Nitrokörper der Phenose darstellen können; sie löst sich ohne bemerkbare Oxydation in stark abgekühltem Salpetersäurehydrat, aber auch durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat tritt keine Abscheidung ein.

Die Phenose ist gegen Oxydationsmittel so empfindlich wie Traubenzucker. Bei gelindem Erwärmen mit selbst verdünnter Salpetersäure wird sie oxydirt und bildet als einziges Product, welches ich bis jetzt nachweisen konnte, *Oxalsäure*. — Die Phenose verhindert wie Traubenzucker die Fällung von Kupferoxyd durch Kalihydrat, und die entstandene blaue Lösung scheidet beim Stehen in der Kälte allmälig, beim Kochen sofort Kupferoxydul ab. Mischt man ihre Lösung mit schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Natron, so scheidet auch diese Lösung in gelinder Wärme Kupferoxydul aus; aus Silbersalzen scheidet sie in alkalischer Lösung sofort schwarzes metallisches Silber ab.

Versuche, die Phenose durch Behandlung mit Hefe oder mit faulem Käse und kohlensaurem Kalk in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie den Traubenzucker bei dessen Gährungserscheinungen, sind bisher völlig mifslungen. Ich habe weder Milchsäure, Buttersäure noch ein anderes Zersetzungs-

product nachweisen können, und scheint die Phenose also überhaupt nicht gährungsfähig zu sein.

Die mitgetheilten Thatsachen stellen die Existenz einer sicher in die Klasse der s. g. zuckerähnlichen Körper gehörenden Verbindung fest, die ohne Zweifel als *sechssäuriger Alkohol* aufzufassen ist, und zum Benzol in der Beziehung, wie Aethylenalkohol zum Aethylen steht. Die Aehnlichkeit der Phenose mit den bekannten Zuckerarten ist eine Bestätigung der Ansicht, welche letztere als alkoholähnliche Körper betrachtet. — Ich habe neben der Fortsetzung dieser Untersuchung auch die Additionen der Homologen des Benzols an Unterchlorigsäurehydrat aufgenommen. Toluol bildet eine zähflüssige Verbindung, welche $\begin{matrix}\Theta_3 \\ Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_7H_8 \\ H_3\end{matrix}\right.$ zu sein scheint, und sich dem Trichlorhydrin der Phenose sehr ähnlich verhält.

Die Untersuchung hat aber als vielleicht wichtigstes Ergebnifs die endliche Vereinigung der beiden bisher scheinbar ganz getrennten grofsen Körperklassen, der s. g. aromatischen und Fettkörper, welche hier durch einfache Reactionen zum ersten Male ausgeführt ist. Die Phenose und sogar schon das Trichlorhydrin derselben tragen vollkommen den Character der s. g. Fettkörper, und es ist damit entschieden, dafs die Unterschiede im Verhalten der aromatischen Körper von dem der Fettkörper durchaus nicht in einer wesentlich verschiedenen Constitution, oder gar einem verschiedenen Zustande ihres Kohlenstoffs zu suchen sind, sondern allein in dem relativen Vorherrschen des Kohlenstoffgehalts der ersteren. Man kann sich diefs ohne Hypothese leicht erklären; so die gröfsere Beständigkeit des Benzols, wenn man bedenkt, dafs hier die Summe der Anziehungskräfte des Kohlenstoffs, 14 chemische Einheiten, nur 6 At. H aber viel fester halten, als im Caprolen die 12 At.

H. Auch die scheinbar auffallende Thatsache, dafs diese ungesättigten Molecule, z. B. $C_nH_{2n-6}$, viel weniger leicht additionelle Verbindungen eingehen, als die nahezu gesättigten, z. B. $C_nH_{2n}$, erklärt sich so; denn es ist zu erwarten, dafs bei sehr vorherrschendem Kohlenstoffgehalt die eigenthümliche, hier indifferente Natur des freien Kohlenstoffs gröfseren Einflufs auf die Eigenschaften der Verbindungen hat.

Um diese Frage mit voller Sicherheit entscheiden zu können, habe ich versucht, aus Phenose, also ursprünglich aus *Benzol*, durch Reduction mit Jodwasserstoff *Caprolen* darzustellen. Bringt man eine concentrirte Lösung von Phenose mit einem Ueberschufs einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Jodwasserstoffsäure zusammen und destillirt, so geht mit den Dämpfen von Jodwasserstoff und Wasser eine dünne Flüssigkeit über, welche sich als jodwasserstoffsaures Caprolen erwies, während die gröfste Menge der Phenose in kohlige Massen verwandelt wird. Behandelt man in derselben Weise das Trichlorhydrin der Phenose, so findet dieselbe Bildung von jodwasserstoffsaurem Caprolen statt, indem sich zugleich in dem vorgelegten Wasser reichlich Chlorwasserstoff nachweisen läfst. Das Trichlorhydrin giebt aber dabei zur Bildung einer anderen jodhaltigen Verbindung Veranlassung, die gröfstentheils im Destillationsgefäfse bleibt; sie ist nach dem Waschen mit Kalilösung und Trocknen eine feste krystallinische, schmelzbare und ohne Zersetzung destillirbare Substanz, deren Analyse Zahlen gab, die sehr nahe mit dem Verhältnifs $C_{18}H_{20}J_2O_3$ stimmen. Diese letztere Verbindung wird nicht erhalten, wenn man das Trichlorhydrin mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre bei 120° behandelt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht dann Chlorwasserstoff mit Spuren eines brennbaren Gases (Caprolendampf?); erhitzt man so oft von Neuem, bis kein Chlor-

wasserstoff mehr auftritt, so geht bei der Destillation eine reichlichere Menge jodwasserstoffsauren Caprolens über.

Das erhaltene jodwasserstoffsaure Caprolen scheint identisch zu sein mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn durch Reduction aus Mannit erhaltenen, von ihnen β Hexyljodür genannten Körper; wenigstens gab die durch Waschen mit Schwefligsäure und kohlensaurem Natron und Destillation mit Wasser gereinigte Substanz durch Behandlung mit alkoholischer Kalihydratlösung Jodkalium und Caprolen.

Die Analyse durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure lieferte aus 0,4032 Grm. Substanz 0,4395 Jodsilber und 0,0055 Silber, entsprechend 60,51 pC. Jod, während die Formel $C_6H_{12}$, HJ 59,91 pC. Jod verlangt.

Die besten Resultate der Reduction erhielt ich durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit einer nicht ganz gesättigten Jodwasserstofflösung und etwas Phosphor, bis erst der Phosphor verschwunden, und dann zuletzt bei 150° keine weitere Vermehrung des ausgeschiedenen Jodes bemerkbar war. Das wie oben erhaltene und gereinigte Product war eine farblose, nur wenig Jod haltende Flüssigkeit; sie wurde, um vorhandenes jodwasserstoffsaures Caprolen zu zersetzen, mit alkoholischer Kalihydratlösung behandelt und durch Destillation gereinigt, wobei sie zwischen 68 und 72° überdestillirte. Die Flüssigkeit stellte sich aufser durch diesen Siedepunkt auch durch Zusammensetzung und andere Eigenschaften als Caprolen dar, welches ohne Zweifel durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure bei hoher Temperatur aus zuerst entstandenem jodwasserstoffsaurem Caprolen gebildet war. Die farblose Flüssigkeit hatte einen an Amylen erinnernden Geruch; sie löste sich in Schwefelsäurehydrat mit rother Farbe, aus welcher Lösung beim Verdünnen eine nicht sehr dünnflüssige, stark riechende Flüssigkeit (Paracaprolen) abgeschieden wurde; sie löste sich bei vorsichti-

gem Eintropfen in abgekühltes Salpetersäurehydrat unter Bildung von viel Salpetrigsäure, und diese Lösung schied nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt Nichts ab, wodurch die Abwesenheit von Benzol bewiesen wird.

Die Analyse durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gab aus 0,1232 Grm. Substanz 0,3880 Kohlensäure und 0,1538 Wasser.

| | Gefunden | Berechnet f. $C_6H_{12}$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,88 | 85,71 |
| Wasserstoff | 13,87 | 14,29 |
| | 99,75 | 100,00. |

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab :

| Angewandt | Vol. | Temp. | Corrigirter Druck |
|---|---|---|---|
| 0,0932 Grm. | 57,865 CC. | 199,6° C. | 0,5795, |

woraus 2,84 folgt, während die berechnete Dampfdichte für $C_6H_{12}$ 2,91 ist.

Die Entstehung des jodwasserstoffsauren Caprolens wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht :

$$O_6\left|\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right. + (JH)_{12} = C_6H_{12}, JH + (OH_2)_6 + J_{12}.$$

$$\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\left|\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. + (JH)_{12} = C_6H_{12}, JH + (OH_2)_3 + (ClH)_3 + J_{12}.$$

Ich kann diese Mittheilung nicht schliefsen, ohne meinem Assistenten, Herrn Dr. v. Gilnhausen, für den Eifer zu danken, mit welchem er mir besonders bei der Darstellung des Trichlorhydrins behülflich war.

Heidelberg, August 1865.

# Ueber ein neues Homologes der Benzoësäure;

von *Demselben.*

Diese Säure, $C_6H_4O_2$, entsteht aus dem Trichlorhydrin der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Phenose durch Einwirkung von Alkalien *) nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right\} + \left(O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\right)_3 = (ClK)_3 + (OH_2)_4 + C_6H_4O_2.$$

Ich habe schon angegeben, dafs man sie als Nebenproduct bei Darstellung der Phenose gewinnen kann; will man sie in gröfseren Mengen darstellen, so löst man das Trichlorhydrin, 1 Mol., in Alkohol, setzt warm gesättigtes Barytwasser, $\left(O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}\right)_6$ enthaltend, hinzu, erhitzt einige Stunden im Kolben auf dem Wasserbade, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ab. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet Salzsäure fast die ganze Menge der Säure; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Aether geschüttelt noch etwas davon; beide Portionen müssen durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt werden.

Die krystallisirte, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknete Säure gab bei der Analyse:

1) Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2256 Grm. Substanz 0,5501 Kohlensäure und 0,0792 Wasser; 2) durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat aus 0,0706 Grm. Substanz und 1,1196 $JAgO_3$ 0,1723 Kohlensäure und durch Titrirung $n = 4$, $t = 58{,}3$, $t' = 32{,}5$, $a = 0{,}00509$

*) Sie ist nie fertig gebildet in dem Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol enthalten.

| | Gefunden | | Berechnet nach der Formel $C_6H_4O_2$ |
|---|---|---|---|
| | 1) | 2) | |
| Kohlenstoff | 66,49 | 66,51 | 66,67 |
| Wasserstoff | 3,90 | 3,78 | 3,70 |
| Sauerstoff | — | 29,60 | 29,63 |
| | | 99,89 | 100,00. |

Ich will die Säure *Benzensäure* nennen, um ihre Entstehung aus Benzol damit anzudeuten. Die Benzensäure krystallisirt aus heifsem Wasser beim Erkalten in äufserst dünnen, farblosen, in Masse perlglänzenden kleinen Blättchen, ebenso durch Verdunsten der wässerigen oder alkoholischen Lösung, oder durch Sublimation. Diese gewöhnlich nur mikroscopischen Blättchen sind monoklinometrisch, meist achtseitig und oft zu Rosetten vereinigt. Die Säure besitzt einen schwachen, an Gaultheriaöl erinnernden Geruch. Sie schmilzt über 110° zur farblosen Flüssigkeit, die bei 235° etwa destillirt *), sublimirt schon bei etwa 100° und destillirt mit Wasserdämpfen wie Benzoësäure. Beim Kochen mit wenig Wasser schmilzt der ungelöste Theil schwierig; kühlt aber die heifse Lösung ohne Bewegung ab, so scheidet sie sich anfangs in Tröpfchen (milchig) aus, wie Benzoësäure.

Die Säure löst sich in heifsem Wasser wie es scheint weniger als Benzoësäure, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht.

Der Siedepunkt und besonders die in Folgendem beschriebenen chemischen Eigenschaften beweisen, dafs die Benzensäure das Homologe der Benzoësäure ist. Dieselbe Säure scheint, obwohl in sehr unreinem Zustande, schon von

*) Ueber physikalische Eigenschaften der Säure und ihres Aethyläthers hoffe ich bald nähere Mittheilungen machen zu können; ihr Siedepunkt liegt um etwa 15° von dem der Benzoësäure entfernt, ähnlich wie der der letzteren vom Siedepunkte der $\alpha$ Toluylsäure um 15°,5 abliegt.

Froehde *) beobachtet zu sein; er erhielt sie als wachsartige Masse von strahliger Structur und 97° Schmelzpunkt durch Oxydation von Leim und Eiweifskörpern, weshalb er sie Collinsäure nennt, neben einem ihr zugehörigen aldehydartigen Körper. Ferner haben Warren de la Rue und H. Müller **) durch Einwirkung von Salpetersäure auf „gereinigtes Steinkohlentheeröl" eine bei 60° schmelzende Säure erhalten, die sie für identisch mit Froehde's Säure halten.

Höchst wahrscheinlich entsteht die Benzensäure auch bei Oxydation von Benzol durch Chromsäure, wie Benzoësäure aus Toluol, und ich habe in dieser Richtung schon Versuche begonnen.

Die Benzensäure reagirt in Lösung stark sauer und bildet sehr gut characterisirte Salze, die grofse Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure besitzen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die erwärmte alkoholische Lösung erhält man den dünnflüssigen, angenehm riechenden Aethyläther der Säure. Phosphorsuperchlorid verwandelt sie in ein Chlorid, welches mit Wasser wieder Benzensäure und Chlorwasserstoff liefert. Ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kalkhydrat ist im Folgenden beschrieben.

Gegen Oxydationsmittel, Salpetersäure und Chromsäure ist die Benzensäure sehr beständig; durch längere Einwirkung von Salpetersäure bildet sich eine gelbe, in breiten Nadeln krystallisirende Nitrosäure.

Die Salze der Benzensäure mit *Kalium*, *Natrium* und *Ammonium* sind leicht löslich; letzteres krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner überschüssiges Ammoniak haltenden Lösung in verworrenen breiten Nadeln und Blättchen,

*) Journal für pract. Chemie LXXIX, 803.

**) Diese Annalen CXX, 339.

und verliert beim Abdampfen seiner Lösung in der Wärme Ammoniak. Auch das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich.

Die Lösung dieser Salze wird durch Eisenchlorid gelbroth, flockig gefällt, wie bei Benzoësäure; ferner giebt Kupferchlorid einen grünen, körnig-krystallinischen Niederschlag, essigsaures Blei einen weifsen flockigen, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in körnigen, undurchsichtigen, mikroscopischen Krystallen abscheidet; diesem Bleisalz ganz ähnlich verhält sich das Silbersalz; Quecksilberchlorid bringt keine Fällung hervor.

*Benzensaures Baryum*, $\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3\Theta\\Ba\end{matrix}\right., \Theta H_2$, krystallisirt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung in schönen glänzenden kleinen Blättchen (eben so beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung), deren Krystallwasser bei 100° allmälig entweicht.

Die Analyse des *lufttrockenen* Salzes gab aus 0,5867 Grm. Substanz 0,3504 schwefelsaures Baryum, entsprechend 35,12 pC. Baryum; die Formel $C_6H_3BaO_2$, $\Theta H_2$ verlangt 35,39 pC. Baryum.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei des bei 100° getrockneten Salzes gab aus 0,2178 Grm. Substanz 0,3258 Kohlensäure und 0,0383 Wasser. Rechnet man den oben gefundenen Baryumgehalt ebenfalls auf wasserfreies Salz aus, so erhält man:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3BaO_2$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,80 | 41,02 |
| Wasserstoff | 1,95 | 1,71 |
| Baryum | 38,74 | 39,03 |
| Sauerstoff | — | 18,24 |
| | | 100,00. |

*Benzensaures Blei*, $\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3\Theta\\Pb\end{matrix}\right.$, wie oben angegeben dargestellt und krystallisirt.

Die Analyse gab aus 0,2355 Grm. Substanz 0,1686 schwefelsaures Blei, entsprechend 48,94 pC. Blei, während die Formel $C_6H_3PbO_2$ 49,17 pC. Blei verlangt.

Fällt man die schwach ammoniakalische Lösung des Ammoniumsalzes durch eine eben solche von essigsaurem Blei, so erhält man einen anfangs flockigen, später dichter werdenden Niederschlag eines *basischen* Salzes.

Dasselbe gab im luftverdünnten Raume getrocknet aus 0,2662 Grm. Substanz 0,2452 schwefelsaures Blei, entsprechend 62,96 pC. Blei; die Formel $C_6H_5PbO_2$, $OPbH$ verlangt 62,55 pC. Blei.

---

Erhitzt man benzensaures Baryum mit Natronkalk bis etwa 300°, so wird die Benzensäure in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie unter gleichen Umständen die Benzoësäure; es destillirt ohne Gasentwickelung anfangs ein farbloser, sehr flüchtiger Kohlenwasserstoff, dem sich bei steigender Temperatur ein stark und angenehm riechendes gelbes Oel von hohem Siedepunkte und Wasser beimengen. Im Rückstande bleiben neben kohlensaurem Salz Spuren unveränderten benzensauren Salzes und Kohle.

Ich konnte bis jetzt nur etwa 10 Grm. reine Benzensäure zu dem Versuche verwenden, die als bei 100° getrocknetes Baryumsalz mit dessen dreifachem Gewichte Natronkalk gemengt unter Vorlegen einer kleinen Schicht Natronkalk in einer Verbrennungsröhre mit angefügter Kühlvorrichtung erhitzt wurden. Das Product wurde zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffs mit etwas Kalihydrat versetzt, im Wasserbade der Kohlenwasserstoff abdestillirt und durch Chlorcalcium getrocknet; ich erhielt etwa 3 Grm. so gereinigtes Product.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 60°, ist eine farblose, sehr dünne und specifisch leichte Flüssigkeit, die bei — 15° nicht fest wird, und einen schwachen, angenehmen Geruch besitzt.

Eine Analyse desselben, die ich bis jetzt erst anstellen konnte, gab 93,46 pC. Kohlenstoff und 6,45 pC. Wasserstoff,

während die Formel $C_5H_4$ 93,76 pC. Kohlenstoff und 6,24 pC. Wasserstoff verlangt. — Der Kohlenwasserstoff löst sich in Schwefelsäurehydrat nicht merklich, in rauchender Schwefelsäure dagegen leicht, und die mit Wasser verdünnte Lösung liefert durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum ein leichtlösliches Baryumsalz. In abgekühltes Salpetersäurehydrat getropft bildet der Kohlenwasserstoff eine Lösung, die durch Wasserzusatz einen dünnflüssigen gelben Körper von dem eigenthümlichen Geruch des Nitrobenzols abscheidet.

Dem Mitgetheilten zufolge ist, obwohl die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, kein Zweifel mehr, dafs der erhaltene Körper ein neues Glied der homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, $C_nH_{2n-6}$, ist, von der Zusammensetzung $C_5H_4$; ich will es durch den Namen *Pentol* unterscheiden, um die 5 At. C, welche es enthält und die Zugehörigkeit in die Reihe des Benzols zu bezeichnen. — Die höher siedenden Nebenproducte bei der beschriebenen Zersetzung des benzensauren Baryums sind höchst wahrscheinlich ähnlicher Natur, wie die Nebenproducte der Darstellung von Benzol aus Benzoësäure; ich werde sie später untersuchen. Die Zersetzung der Benzensäure läfst sich also im Wesentlichen in folgender Gleichung ausdrücken :

$$C_6H_4O_2 = CO_2 + C_5H_4.$$

Da alle bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n-6}$ unter den Producten der trockenen Destillation von organischen Körpern aufgefunden sind, so scheint es mir sehr wahrscheinlich, dafs auch das Pentol und vielleicht sogar der noch unbekannte Körper $C_4H_2$, an dessen Existenz ich nicht zweifle, in jenen Producten sich eingemengt finden. — Ich habe einen Versuch zu seiner Nachweisung gemacht, indem ich den zwischen 50 und 60° siedenden Theil des käuflichen Benzols (aus *Steinkohlentheer*) so oft fractionirt

destillirte, bis zuletzt in einer Menge von etwa 500 Grm. Alles bis 60° überdestillirt war, und also sicher kein Benzol mehr vorhanden sein konnte. Das so erhaltene Gemenge besteht hauptsächlich aus wasserstoffreicheren Körpern, für deren Entfernung ich noch kein Mittel kenne. Indessen liefert es mit rauchender Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz leicht löslich und dem phenylschwefligsauren Baryum ähnlich ist, und mit Salpetersäurehydrat eine dem Nitrobenzol ganz ähnliche Nitroverbindung. — Ich setze die Untersuchung hierüber fort, und wünsche nur eine möglichst grofse Quantität von Material zu erhalten.

Heidelberg, August 1865.

---

# Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol;

von Dr. *Robert Neuhoff*.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung dieses Körpers bildet ein Dichlorhydrin, welches durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Naphtalin entsteht:

$$C_{10}H_8 + \left(O\left|\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.\right)_2 = \begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}C_{10}H_8{}^{IV}\\H_2\end{matrix}\right..$$

Dieses *Naphtendichlorhydrin* erhält man nach demselben Verfahren, wie es von Carius für Darstellung von Additionsproducten des Unterchlorigsäurehydrates an Kohlenwasserstoffe überhaupt beschrieben ist *). Man bringt in die überschüssige, ziemlich concentrirte Lösung von Unterchlorigsäurehydrat das sorgfältig gereinigte Naphtalin als feines

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

Pulver, schüttelt oft, und filtrirt nach 24 Stunden, wo der Geruch nach unterchloriger Säure gewöhnlich verschwunden ist, von dem Quecksilberoxychlorid ab, bei dem indessen noch reichliche Mengen des Dichlorhydrins mit etwas unverändertem Naphtalin und anderen Chlorverbindungen desselben bleiben. Das Filtrat wird, nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, mit Kochsalz gesättigt und das Dichlorhydrin durch Schütteln mit Aether ausgezogen; durch Abdestilliren des Aethers und Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure erhält man es rein.

Naphtendichlorhydrin ist ein hellgelb gefärbter, in deutlich ausgebildeten Prismen krystallisirender Körper; es schmilzt in gelinder Wärme zur öligen Flüssigkeit und wird in höherer Temperatur zersetzt; an der Luft bräunt es sich rasch.

Die Analyse ergab: Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei und gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom aus 0,1730 Grm. Substanz 0,3267 Kohlensäure und 0,0689 Wasser; durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre durch Salpetersäure und chromsaures Kali aus 0,2045 Grm. Substanz 0,2853 Chlorsilber.

| | Gefunden | Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_2\end{matrix}$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 51,50 | 51,50 |
| Wasserstoff | 4,42 | 4,29 |
| Chlor | 34,52 | 34,72 |
| Sauerstoff | — | 9,49 |
| | | 100,00. |

Naphtendichlorhydrin ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Es wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_2\end{matrix} + \left(O\Big\}\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right)_2 = (ClK)_2 + O_4\Big\}\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}.$$

Zur Gewinnung des auf diese Weise entstehenden viersäurigen *Naphtenalkohols* behandelt man das Dichlorhydrin (1 Mol.) in alkoholisch-wässeriger Lösung einige Stunden lang in gelinder Wärme mit Kalihydrat (3 bis 4 Mol.). Nach beendigter Zersetzung verdünnt man mit dem mehrfachen Volum Wasser *), filtrirt wenn nöthig, säuert mit Salzsäure an, sättigt die Lösung mit Kochsalz und entzieht ihr den theilweise schon als flockige Masse abgeschiedenen Alkohol durch Schütteln mit Aether.

Sollte der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand stark gefärbt sein, so mufs er in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt werden.

Der Naphtenalkohol ist vielleicht farblos, er färbt sich aber an der Luft sehr rasch bräunlich, und ich habe ihn immer nur schwach gefärbt erhalten; er krystallisirt in deutlich ausgebildeten Prismen, schmilzt in gelinder Wärme und ist nicht unzersetzt destillirbar; er ist fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Analyse des über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume getrockneten Alkohols durch Verbrennen mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab aus 0,1502 Grm. Substanz 0,3557 Kohlensäure und 0,0846 Wasser.

| | Gefunden | Berechnet nach der Formel $O_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right.$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,06 | 61,22 |
| Wasserstoff | 6,26 | 6,12 |
| Sauerstoff | — | 32,66 |
| | | 100,00. |

*) Der Naphtenalkohol ist als Kaliumverbindung vorhanden und bleibt so im Wasser gelöst. Daher kann man mit Vortheil aus mit Naphtalin verunreinigtem Dichlorhydrin, welches bei seiner Darstellung neben Quecksilberoxychlorid auf dem Filter blieb, durch Ausziehen aus diesem Gemenge mit Alkohol, Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Behandlung in der Lösung mit Kalihydrat u. s. w. wie oben, Naphtenalkohol gewinnen, der frei von Naphtalin und zur Darstellung weiterer Verbindungen hinreichend rein ist.

Der Alkohol bildet Metallverbindungen, indem 4 At. H in seinem Mol. durch Metalle ersetzt werden können; die Verbindungen lassen sich indessen schwer rein erhalten. Er löst sich in wässeriger Kalilösung mit bräunlicher Farbe, die an der Luft bald dunkelbraun wird. Seine Lösung in Alkohol wird nicht direct, aber wohl nach Zusatz von wenig Ammoniak durch die Lösungen von Blei-, Silber- und anderen Metallsalzen gefällt; die anfangs wenig gefärbten Niedersahläge färben sich an der Luft stärker, und der Bleiniederschlag zieht dabei Kohlensäure an.

Zur Darstellung der Bleiverbindung wurde die alkoholische Lösung des Naphtenalkohols mit Wasser gemischt, bis sich Nichts weiter abschied, dann vorsichtig Ammoniak zugefügt, bis der ausgeschiedene Alkohol genau wieder gelöst war, und die klare Lösung durch essigsaures Blei ausgefällt, der Niederschlag sorgfältig vor Kohlensäure geschützt ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab aus 0,6607 Grm. Substanz 0,6608 schwefelsaures Blei, entsprechend 68,31 pC. Blei; die Formel $O_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\Pb_2\end{matrix}\right.$ verlangt 67,98 pC. Blei.

Aus dieser Bleiverbindung scheidet Salzsäure den Alkohol wieder unverändert ab.

Die Versuche zur Darstellung intermediärer Aether des Naphtenalkohols haben bis jetzt wenig befriedigende Resultate gegeben. Der Alkohol löst sich in Schwefelsäurehydrat mit brauner Farbe, und hat man mindestens das vierfache der berechneten Menge Säure angewandt, so scheidet sich beim vorsichtigen Verdünnen der Lösung mit Wasser nichts wieder ab, und man erhält durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum, Calcium oder Blei in Wasser leicht lösliche Salze eines sauren Aethers der Schwefelsäure. Diese Lösungen färben sich beim Stehen oder Abdampfen intensiv

und schön gelbroth, indem zugleich schwefelsaures Salz abgeschieden wird.

Allein das *Calciumsalz* habe ich in annähernd reinem Zustande erhalten, durch Auflösen des Abdampfrückstandes in verdünntem Alkohol, Filtriren durch Thierkohle und vorsichtiges Abdampfen zur Krystallisation. Es stellt schwach gefärbte büschelförmig vereinigte Prismen dar.

Die Analyse des bei 60° getrockneten Salzes gab aus 0,2917 Grm. Substanz 0,0999 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,05 pC. Calcium; die Formel $\Theta_6\left|\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ C_{10}H_8,\end{matrix}\right. H_2Ca_2$ verlangt 10,11 pC. Calcium.

Indessen ist diese Uebereinstimmung mit der Theorie auch nur zufällig, indem die Analyse um etwa 1 pC. Kohlenstoff zu wenig gab.

Der angeführten Calciumbestimmung zufolge würde die Reaction der Bildung der Säure durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\Theta_4\left|\begin{matrix}C_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right. + \left(\Theta_2\left|\begin{matrix}S\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right.\right)_2 = \Theta_6\left\{\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ C_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right. + (\Theta H_2)_2.$$

Wird der Alkohol mit Essigsäurehydrat erwärmt, so scheidet sich aus der erst entstandenen Lösung eine grofse Menge kohliger Harzmasse ab, während in der Lösung kein Essigsäure-Aether, sondern ein schön roth gefärbtes Zersetzungsproduct enthalten ist, welches der neutralisirten Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann.

Ich hoffe ätherartige Verbindungen des Naphtenalkohols auf anderem Wege, aus dem Dichlorhydrin, leichter erhalten zu können, und mufs mich für jetzt damit begnügen, festgestellt zu haben, dafs der Naphtenalkohol $H_4$ in ähnlicher Weise ersetzen läfst, wie die bekannten mehrsäurigen Alkohole, besonders die Phycite *).

*) Man könnte daher den Alkohol auch mit dem Namen *Naphtenphycit* belegen.

*Oxydationsproduct des Naphtenalkohols.* Behandelt man Naphtenalkohol mit sehr verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so löst er sich allmälig, indem er oxydirt wird, auf. Die hellgelbe Flüssigkeit liefert, nachdem alle Salpetersäure durch öfteres Abdampfen mit Wasser entfernt ist, eine schwach gelb gefärbte, in Prismen krystallisirende Säure, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löst.

Die aus Wasser krystallisirte, bei 60° getrocknete Säure gab bei der Analyse durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat*) folgende Resultate : 1) 0,1102 Grm. Substanz gaben 0,2154 Kohlensäure, die Titrirung mifslang; 2) 0,1334 Grm. Substanz, 1,3420 jodsaures Silber, 0,2583 erhaltene Kohlensäure, $n = 4$, $t = 48{,}4$, $t' = 24{,}1$, $\alpha = 0{,}005678$.

| | Gefunden | | Berechnet nach der Formel |
|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | $C_{10}H_8O_6$ |
| Kohlenstoff | 53,28 | 52,80 | 53,57 |
| Wasserstoff | — | 3,52 | 3,57 |
| Sauerstoff | — | 42,73 | 42,86 |
| | | 99,05 | 100,00 |

Diese Säure, die ich mit dem Namen *Naphtoxalsäure* belegen will, steht in derselben Beziehung zum Naphtenalkohol, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol; sie ist entstanden nach der Gleichung :

$$O_4\left|\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right. + O_4 = O_4\left|\begin{matrix}C_{10}H_4O_2^{IV}\\H_4\end{matrix}\right. + (OH_2)_2.$$

Die Säure ist ausgezeichnet durch grofse Beständigkeit; sie sublimirt über 100° erhitzt in sehr schönen, glänzenden Krystallen, die monoklinoëdrische Säulen mit basischem Pinakoïde sind. Sie ist eine starke Säure, bildet mit Ammonium und Baryum in Wasser leicht lösliche krystallisirende Salze. Ich habe bis jetzt nur das Silbersalz analysirt, welches aus

*) Vgl. Ladenburg, diese Annalen CXXXV, 1. — Die Versuche, diese Säure durch Verbrennung mit chromsaurem Blei oder Kupferoxyd und Sauerstoff zu analysiren, gaben schlechte Resultate.

der Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällung mit salpetersaurem Silber leicht rein erhalten wird.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Lösung der Säure genau mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silber gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet.

Die Analyse ergab aus 0,1390 Grm. Substanz 0,0905 Chlorsilber, entsprechend 49,00 pC. Silber; die Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_4\Theta_2\\H_2Ag_2\end{matrix}\right.$ verlangt 49,32 pC. Silber.

Das Silbersalz ist amorph, hellgelb, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. Das Bleisalz wird durch essigsaures Blei aus der Lösung des Ammoniumsalzes als gelblich weifser, amorpher, in viel warmem Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

*Reductionsproduct des Naphtenalkohols.* Naphtenalkohol oder das Dichlorhydrin desselben werden durch eine sehr concentrirte Lösung von Jodwasserstoff etwas über 100° allmälig verändert. Erhitzt man längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich eine dünnflüssige Substanz, welche mit Wasserdämpfen abdestillirt, und durch Waschen mit kohlensaurem Natron rein und frei von Chlor und Jod erhalten wird. Sie ist eine Lösung von Naphtalin in einem zweiten Körper, wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff, den ich wegen Mangels an Material noch nicht rein erhalten konnte, und über den ich bald weitere Mittheilungen hoffe machen zu können; wenn ich aber aus dem Geruch der Substanz und ihrer flüssigen hellgelben Nitroverbindung vermuthen darf, so ist die Verbindung Cymol, $C_{10}H_{14}$. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes könnte erfolgen nach der Gleichung:

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right. + (JH)_{10} = J_{10} + (\Theta H_2)_4 + C_{10}H_{14},$$

wahrscheinlich indem zuerst die Jodwasserstoffverbindung, $C_{10}H_{12}$, HJ, entstände. — Das Vorhandensein des Naphtalins in dem Reductionsproduct erklärt sich sehr leicht.

---

Schliefslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich hierdurch dem Herrn Prof. Carius, in dessen Laboratorium ich vorstehende Untersuchung ausführte, für dessen reichliche Hülfe meinen besten Dank ausspreche.

Heidelberg, den 14. August 1865.

---

# Untersuchungen über das Zirkonium;

von *L. Troost* *).

Wie es die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der Zirkon-Verbindungen schon vermuthen lassen, zeigt das Zirkonium mehr Aehnlichkeit mit dem Silicium als mit irgend einem anderen bekannten Element.

Es liefs sich auch voraussehen, dafs das Radical der Zirkonerde einzelne Eigenschaften mit dem Aluminium gemein haben müsse, und dafs es also in einer natürlichen Classification zwischen diese beiden Körper zu stellen sei.

Die dem Silicium nahe stehenden Elemente, das Bor und der Kohlenstoff, sind in sehr deutlicher Weise dadurch characterisirt, dafs ihnen eine dreifache Form zukommt, welche sie nach einander dem Diamant, dem Graphit und der Holzkohle oder dem amorphen Kohlenstoff vergleichbar sein läfst; mit anderen Worten, sie lassen sich nach ihren physikali-

*) Gekürzt aus Compt. rend. LXI, 109.

schen Eigenschaften dem Typus der Classe, nämlich dem Kohlenstoff vergleichen. Das Aluminium steht diesem Typus ferner; es ist ein wahres Metall. Ist nun das Zirkonium ein Metall wie das Aluminium oder ein Metalloïd wie das Silicium?

*Krystallisirtes Zirkonium.* — Das krystallisirte Zirkonium, wie ich es erhalten habe, ist eine sehr harte, stark glänzende Substanz, die nach Farbe, Glanz und Brüchigkeit dem Antimon ähnelt. Es bildet breite Blätter, welche leicht nach zwei Richtungen spalten, die unter sich unter 93° und beide gegen die am Meisten ausgebildete Fläche unter 103° geneigt sind; diese Winkelangaben können nicht sehr genau sein, weil die bisher von mir erhaltenen Krystallblätter, die oft 1 Centimeter in der Breite messen, nur 0,1 bis 0,2 Millimeter dick sind. Die Form dieser Krystalle leitet sich also sehr wahrscheinlich von einem symmetrisch-schiefen Prisma ab.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Zirkoniums ist 4,15, nahezu dasselbe wie das der Zirkonerde. Bekanntlich ist auch das specifische Gewicht des krystallisirten Siliciums nahezu das der Kieselerde. Das Zirkonium ist bestimmt weniger schmelzbar als das Silicium; doch sind die Schwierigkeiten bei Schmelzversuchen mit Körpern, die dünnblätterig und leicht spaltbar sind, so grofs, dafs ich keine Ansicht bezüglich der Schmelztemperatur dieses Körpers aussprechen will.

Das krystallisirte Zirkonium widersteht der Einwirkung des Sauerstoffs bei lebhafter Rothglühhitze; es überkleidet sich bei Weifsglühhitze mit einer dünnen irisirenden Oxydschichte, welche das noch übrige Metall schützt; es verbrennt nur in der Flamme des Knallgas-Gebläses.

Mit Chlor geht es bei Dunkelrothglühhitze, unter stärkerem Erglühen, Verbindung zu Chlorzirkonium ein. Schmelzendes Kalihydrat wird durch das Zirkonium zersetzt, welches

sich auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffentwickelung oxydirt; die Einwirkung hört auf, wenn das Kali wasserfrei geworden ist. Schmelzender Salpeter und schmelzendes chlorsaures Kali wirken auf das krystallisirte Zirkonium nicht ein. Bei langem Erhitzen des Zirkoniums mit Kieselsäure zum Hellrothglühen reducirt es dieselbe unter Bildung von Zirkonerde und amorphem Silicium; unter denselben Umständen scheint die Borsäure nicht bemerklich angegriffen zu werden.

Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte auf das Zirkonium nicht ein; heifs und concentrirt greifen sie es sehr langsam an. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird bei Dunkelrothglühhitze durch das Zirkonium zersetzt; es bildet sich dasselbe Chlorid, das bei Einwirkung des Chlors auf Zirkonium entsteht; es bildet sich keine niedrigere Chlorverbindung, wie diefs bei dem Silicium der Fall ist. Concentrirte wässerige Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte auf das Zirkonium nicht ein, und letzteres unterscheidet sich hierdurch von dem Aluminium; bei 50° beginnt die Einwirkung, die indessen selbst bei 100° nur langsam vor sich geht. Königswasser wirkt in der Kälte nur sehr langsam, aber in der Hitze ziemlich rasch auf das Zirkonium ein. Das eigentliche Lösungsmittel des Zirkoniums ist die Fluorwasserstoffsäure, die in concentrirter oder verdünnter Lösung, selbst in der Kälte rasch einwirkt; diese Eigenschaft unterscheidet das Zirkonium vom Silicium, welches der Einwirkung dieser Säure widersteht.

Ich habe das krystallisirte Zirkonium in folgender Weise erhalten. In einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel wird 1 Th. des Doppelsalzes von Fluorzirkonium und Fluorkalium mit 1,5 Th. Aluminium bis zu Eisenschmelzhitze erhitzt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man an der Oberfläche des Aluminiums Krystallblättchen dicht an einander gedrückt wie die Blätter eines Buches. Behandelt man die

Aluminiummasse mit Chlorwasserstoffsäure, die mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnt ist, so scheidet man zunächst die Zirkoniumblättchen ab; wenn dann alles Aluminium gelöst ist, bleiben noch Blättchen einer Legirung von Aluminium und Zirkonium. Die Aehnlichkeiten dieser beiden Körper machen, dafs sie sich nach allen Verhältnissen zu lösen scheinen.

Die Einwirkung des Aluminiums auf das Fluordoppelsalz geht schon bei einer weniger hohen Temperatur vor sich, aber dann erhält man fast nur eine Legirung von Zirkonium und Aluminium.

Man kann für die Darstellung des krystallisirten Zirkoniums an der Stelle des Fluordoppelsalzes von Zirkonium und Kalium auch ein Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium anwenden.

541 Milligrm. krystallisirtes Zirkonium gaben bei der Analyse 722 Zirkonerde (für reines Zirkonium würden sich 733 Milligrm. Zirkonerde berechnen), ferner 13 Milligrm. Thonerde und 7 Milligrm. Kieselsäure; also :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zirkonerde | 722 | entsprechend | 533 | Zirkonium |
| Thonerde | 13 | „ | 7 | Aluminium |
| Kieselsäure | 7 | „ | 3 | Silicium. |

Bevor ich das eben angegebene Verfahren zur Darstellung des krystallisirten Zirkoniums anwendete, liefs ich Chlorzirkoniumdampf zu Aluminium treten, welches in einer Porcellanröhre erhitzt war, durch welche ein Wasserstoffstrom ging; nach beendigter Operation blieb eine schwammige Masse, an deren Oberfläche mittelst des Mikroscops sehr deutlich Winkel zu erkennen waren, doch allzu klein um gemessen werden zu können.

Indem ich mittelst der galvanischen Batterie das Fluordoppelsalz von Zirkonium und Kalium oder das Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium zersetzte, erhielt ich stark

glänzende Krystallblättchen in dem Chlor- oder Fluordoppelsalz steckend, welche das Wasser schon in der Kälte zersetzten, wie diefs bei dem durch Electrolyse dargestellten Aluminium der Fall ist.

*Graphitartiges Zirkonium.* — Die graphitartige Modification des Zirkoniums scheint nur unter ganz besonderen Bedingungen zu entstehen; ich habe das Zirkonium in Form kleiner, sehr leichter stahlgrauer Schuppen nur in der Art erhalten, dafs ich Zirkonerde-Natron mittelst Eisen bei Kupferschmelzhitze zu zersetzen versuchte.

*Amorphes Zirkonium.* — Amorphes Zirkonium wurde zuerst von Berzelius 1824 erhalten, welcher es durch Zersetzung des Fluordoppelsalzes von Zirkonium und Kalium mittelst Kalium darstellte. Der auf diese Art abgeschiedene Körper ist Kohlenstaub ganz ähnlich; er leitet die Electricität schlecht. Er ist leicht entzündlich: im leeren Raum erhitzt und nach dem Erkalten in die Luft geworfen, brennt er wie pyrophorisches Eisen; an freier Luft erhitzt kommt er schon unterhalb der Rothglühhitze zum Verbrennen.

Ich erhielt amorphes Zirkonium mit allen den von Berzelius angegebenen Eigenschaften, als ich die Anwendung der verschiedenen Verfahren versuchte, welche das Aluminium leicht in zusammengeschmolzenen Massen und das Silicium im krystallisirten Zustand geben. So entsteht es, wenn man Chlorzirkoniumdampf über Natrium leitet, das sich in einer zum Rothglühen erhitzten Porcellanröhre befindet, oder wenn man das Chlordoppelsalz von Zirkonium und Natrium mit Natrium oder mit Natrium und Zink in einem Tiegel erhitzt. — Man erhält auch amorphes Zirkonium, wenn man bei den eben erwähnten Darstellungen Magnesium an der Stelle des Natriums anwendet.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen scheinen mir festzustellen, dafs das Zirkonium in der Familie des Kohlenstoffs eine ähnliche Rolle spielt, wie das Antimon in der Familie des Stickstoffs. Es bildet den Uebergang zwischen dem Metalloïd Silicium und dem Metall Aluminium und rechtfertigt vollständig die durch H. Sainte-Claire Deville vorgeschlagene Classification, welcher als eine natürliche Gruppe bildend Kohlenstoff, Bor, Silicium, Zirkonium und Aluminium zusammengestellt hat.

# Zur Geschichte der Darstellung des Acetylens;

von *A. Butlerow.*

Max Berend hat das Acetylen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromid bereitet und glaubt, dafs diese Bereitungsmethode von Sawitsch herrühre und noch nicht veröffentlicht sei (diese Annalen CXXXV, 257). — Dieser Ausspruch veranlafst mich zu folgender Berichtigung: Die in Rede stehende Methode der Acetylenbereitung gehört nicht Sawitsch an, sondern wurde im Laboratorium unserer Universität von Miafsnikoff gefunden, während Sawitsch zu derselben Zeit in Wurtz' Laboratorium Acetylen durch Einwirkung von Amylalkohol-Natron auf Bromvinyl erhalten hat. Der Zufall wollte, dafs Miafsnikoff's Mittheilung gerade zu derselben Zeit nach Paris gelangte, als Sawitsch's Entdeckung gemacht wurde.

Beide unabhängig von einander gemachte Arbeiten wurden an demselben Abende der Société chimique de Paris mitgetheilt und sind in ihrem Bulletin veröffentlicht (1861, Séance du 25 Janvier, S. 7 und 12).

Sawitsch und Miafsnikoff, die beide reichlich begabt waren und von denen die Wissenschaft gewifs manche wichtige Leistung erwarten konnte, sind beide frühzeitig gestorben; ich glaube aber doch meine Schuldigkeit zu thun, wenn ich die vorstehenden Thatsachen mittheile.

Kasan, am $^4/_{16}$. October 1865.

---

## Ueber die Darstellung der Anilide;

von *Lauth* *).

Nach vergeblichen Versuchen, Diphenylamin $(C_{12}H_5)_2HN$ durch Erhitzen von einfach-gebromtem Benzol mit Anilin zu erhalten (die Umsetzung könnte gemäfs der Gleichung $C_{12}H_5Br + (C_{12}H_5)H_2N = HBr + (C_{12}H_5)_2HN$ vor sich gehen, aber selbst bei 250° findet keine Einwirkung statt), wurde die Einwirkung des Anilins auf essigsaures Phenyl versucht. Letzteres wurde dargestellt durch Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol nach gleichen Aequivalenten, wo es sich

*) Im Auszug aus Bulletin de la Société chimique de Paris, 1865, III, 164.

unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bildet und durch Destillation gereinigt als eine ziemlich angenehm riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Auch bei dem Erhitzen von Anilin mit essigsaurem Phenyl, unter gewöhnlichem Druck oder in geschlossenem Gefäfse bis 250°, entsteht kein Diphenylamin, sondern es bilden sich Phenol und Acetanilid :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Letztere beiden Körper lassen sich leicht durch Destillation von einander trennen, oder besser noch durch Behandeln des Gemisches mit einem Alkali, welches unter Lösung des Phenols das Acetanilid zurückläfst, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser weifs und rein erhalten wird. Aus dem benzoësauren Phenyl und anderen analogen Phenylverbindungen lassen sich wohl in ähnlicher Weise die entsprechenden Anilide darstellen.

# Register

über

Band CXXXIII, CXXXIV, CXXXV und CXXXVI (der neuen Reihe Band LVII, LVIII, LIX und LX), Supplementband III, Heft 3 und IV, Heft 1

oder

**Jahrgang 1865 der Annalen.**

---

## Sachregister.

---


A.

Aceconitsäure, über die Synthese derselben aus Essigsäure, von Baeyer CXXXV, 306.

Acetanilid, Bildung aus essigs. Phenyl und Anilin nach Lauth CXXXVI, 356.

Acetoglyceral, untersucht von Harnitsky und Menschutkine CXXXVI, 126.

Aceton, über eine neue Synthese desselben, von Friedel CXXXVI, 320; über einige Derivate des Acetons und die Umwandlung desselben in Allylen, von Borsche und Fittig CXXXIII, 111; über einfach-gechlortes Aceton vgl. Monochloraceton.

Acetonitril, über die Einwirkung des Broms, von Engler CXXXIII, 137 (über den Siedepunkt des Acetonitrils 150).

Acetopyrophosphorige Säure, untersucht von Menschutkine CXXXIII, 318.

Acetopyrophosphors. Salze, untersucht von Menschutkine CXXXVI, 254.

Acetursäure, untersucht von Kraut und Hartmann CXXXIII, 105.

Acetylen, über einige neue Derivate desselben, von Berend CXXXV, 257; zur Geschichte der Darstellung desselben, von Butlerow CXXXVI, 354.

Acidalbumin, untersucht von Eichwald CXXXIV, 205.

Acroleïn, über das Verhalten desselben gegen Salzsäure und Zink, von Linnemann CXXXIII, 132, Suppl. III, 257; über die Einwirkung des Anilins, von Schiff Suppl. III, 358.
Acro-Pinakon, untersucht von Linnemann Suppl. III, 271.
Acrylsäure: über die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe, von Frankland und Duppa CXXXVI, 1.
Aether: über einen sonderbaren Fall von Aetherbildung, von Wanklyn Suppl. III, 274; über die Substitution von Wasserstoff im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl, von Lieben CXXXIII, 287; über gechlorten Aether vgl. Monochloräther.
Aether: über einige nicht gesättigte Körper, welche der Klasse der gemischten Aether angehören, von Reboul CXXXIII, 84; über einige Aether der zweiatomigen Alkohole, von Mayer CXXXIII, 255; über eine neue Bildungsweise der Aether, von Broughton Suppl. IV, 118; über die Synthese von s. g. zusammengesetzten Aethern, von Frankland und Duppa CXXXV, 217; über die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether, von Friedel und Crafts CXXXIII, 207; über das Verhalten zusammengesetzter Aether zu Bromwasserstoffsäure, von Gal CXXXV, 114.
Aethomethoxalsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXXXV, 39.
Aethomethoxals. Aethyl, über die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, von Frankland und Duppa CXXXVI, 9.
Aethylallylanilin, untersucht von Schiff Suppl. III, 365.
Aethyl-Amyl, untersucht von Schorlemmer CXXXVI, 258.
Aethylanilin, über die Einwirkung desselben auf verschiedene Aldehyde, von Schiff Suppl. III, 362.
Aethylcrotonsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXXXVI, 3.
Aethylen: über das Chlor-Brom-Substitutionsproduct $C_4H_3ClBr$, von Müller Suppl. III, 287.
Aethylenbromür vgl. Bromäthylen.
Aethylendiäthylsulfin-Verbindungen, untersucht von Dehn Suppl. IV, 102.
Aethylensulfür, untersucht von Dehn Suppl. IV, 87.
Aethylidendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 346.
Aethyl-Oxäthylenharnstoff, untersucht von Heintz CXXXIII, 67.
Aethyl-Phenyl, untersucht von Fittig CXXXIII, 222.
Aethyltoluol, untersucht von Glinzer und Fittig CXXXVI, 312.
Aethyltropin, untersucht von Kraut CXXXIII, 91.
Alanin, über die Einwirkung von Chlorwasserstoff, von Preu CXXXIV, 372.
Alaun: über den Wassergehalt des Kalialauns, von Kraut Suppl. IV, 126.
Albumin: über das Verhältnifs desselben zum Caseïn, von Schwarzenbach CXXXIII, 185.
Aldehyd: über die Einwirkung des Anilins, von Schiff Suppl. III, 344.
Aldehyde: über die Einwirkung des Anilins, von Schiff Suppl. III, 343; über die Ammoniakderivate der Aldehyde, von Demselben Suppl. III, 365; über die Einwirkung der Salze organischer Basen, von Demselben Suppl. III, 369; über die Verbindungen der Aldehyde mit Glycerin, von Harnitzky und Menschutkine CXXXVI, 126; über Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 169.
Aldehydenbromid, über die Einwirkung des Chlorjods, von Simpson CXXXVI, 142.
Alizarin: über eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naph-

talin, von Martius und Griefs CXXXIV, 375.
Alkaloïde, vgl. Basen, organische.
Alkohole : über die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether, von Friedel und Crafts CXXXIII, 207.
Allantoïn, über das Verhalten desselben zu Natrium, von Rheineck CXXXIV, 219; über die Einwirkung von Natriumamalgam und von Jodwasserstoff auf dasselbe, von Baeyer CXXXVI, 276.
Allophans. Aethyl, über eine neue Bildungsweise desselben, von Hlasiwetz CXXXIV, 117.
Alloxan, über die Einwirkung der Hitze auf dasselbe, von Hardy CXXXIII, 134.
Allylalkohol aus Acroleïn dargestellt von Linnemann Suppl. III, 260.
Allylanilin und Einwirkung desselben auf Oenanthol, untersucht von Schiff Suppl. III, 364.
Allylen, über die Darstellung desselben aus Dichloracetonchlorid und die Bromverbindungen desselben, von Borsche und Fittig CXXXIII, 120; über ein neues Verfahren zur Darstellung desselben, von Friedel CXXXIV, 262; über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens, von Liebermann CXXXV, 266.
Allyljodid vgl. Jodallyl.
Aloë, über die Einwirkung des Chlors auf dieselbe, von Finckh CXXXIV, 241; über die Einwirkung von schmelzendem Kali, von Hlasiwetz CXXXIV, 287; über eine der Cumarsäure isomere Säure aus der Aloë, von Hlasiwetz CXXXVI, 31.
Aloëtinsäure, untersucht von Finckh CXXXIV, 236.
Aluminiumäthyl, untersucht von Buckton und Odling Suppl. IV, 110.
Aluminiummethyl, untersucht von Buckton und Odling Suppl. IV, 112.
Ameisensäure, über neue Synthesen derselben, von Maly CXXXV, 118.
Ammoniak : über die Zersetzung und Bildung desselben in erhöhter Temperatur, von Deville CXXXV, 104; über die Bestimmung desselben im Harn, von Rautenberg CXXXIII, 61; über die Verbrennung des Ammoniakgases mit Sauerstoff, von Kraut CXXXVI, 69; über die Einwirkung des Ammoniaks auf übermangans. Kali, von Wöhler CXXXVI, 256.
Ammoniake, substituirte, vgl. bei Basen.
Amylalkohol, über die Bildung desselben aus Valeral, von Wurtz CXXXIV, 301.
Analyse : über eine neue Methode der Elementaranalyse, von Ladenburg CXXXV, 1; über die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittelst ihrer Brechungsexponenten und spec. Gewichte, von Landolt Suppl. IV, 1.
Anatas, künstlich nachgebildet von Hautefeuille CXXXIII, 194.
Angelicasäure, über die Darstellung, die Einwirkung von Brom u. a., von Jaffé CXXXV, 291.
Anhydride organischer Säuren, über eine neue Bildungsweise derselben, von Broughton Suppl. IV, 118.
Anilide, über die Darstellung derselben, von Lauth CXXXVI, 355.
Anilin, über die Einwirkung desselben auf verschiedene Aldehyde, von Schiff Suppl. III, 343; über die Einwirkung des Chlorjods auf Anilin, von Stenhouse CXXXIV, 213.
Anishydramid, über das Verhalten gegen alkoholische Blausäure, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 176.
Argentallylen, untersucht von Liebermann CXXXV, 268.
Arsensäure : über die Darstellung krystallisirter arsens. Salze, von Debray CXXXIII, 230.
Atropasäure, untersucht von Kraut CXXXIII, 93.

Atropin, untersucht von Kraut CXXXIII, 87.
Azelaïnsäure, über die Einwirkung des Aetzbaryts, von Schorlemmer und Dale CXXXVI, 265.
Azobenzid : directe Addition von H und Br untersucht von Werigo CXXXV, 177.
Azobenzoyl, über die Formel desselben, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 175.
Azodracylsäure, untersucht von Bilfinger CXXXV, 152.

## B.

Basalt : über das Vorkommen von Rubidium, Vanadin u. a. in solchem, von Engelbach CXXXV, 123.
Basen, organische : zur Abscheidung von Alkaloïden, von Mayer CXXXIII, 236; Versuche zur Darstellung der substituirten Ammoniake, von Weltzien CXXXVI, 167.
Benzaldehydamarin vgl. Benzoïnam.
Benzensäure, untersucht von Carius CXXXVI, 337.
Benzhydrol und Derivate desselben, untersucht von Linnemann CXXXIII, 6.
Benzoë, über die Zersetzung derselben durch schmelzendes Kali, von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 270.
Benzoësäure, über ein neues Verfahren zur Darstellung derselben, von Depouilly Suppl. IV, 128; über die Darstellung des Radicals derselben, von Brigel CXXXV, 171; über die Einwirkung des Chlorjods auf Benzoësäure, von Stenhouse CXXXIV, 218; über die Einwirkung der Jodsäure, von Peltzer CXXXVI, 200; über die Vertretbarkeit von Chlor, Jod und Wasserstoff in der Chlor- und Jodbenzoësäure, von Cunze und Hübner CXXXV, 106; über ein neues Homologes der Benzoësäure, von Carius CXXXVI, 336.
Benzoës. Aethyl, über das Verhalten gegen Brom, von Naumann CXXXIII, 199.
Benzoës. (Zweifach-) Propylen- und Amylenäther, untersucht von Mayer CXXXIII, 255.
Benzoglyceral, untersucht von Harnitzky und Menschutkine CXXXVI, 127.
Benzoïn, über die Einwirkung von Ammoniak auf es und einige Derivate desselben, von Erdmann CXXXV, 181.
Benzoïnam, untersucht von Erdmann CXXXV, 183.
Benzoïnimid, untersucht von Erdmann CXXXV, 186.
Benzol : über die Ueberführung desselben in Hexylen, von Carius CXXXVI, 71; über die Einwirkung der Chlorsäure und der Jodsäure auf Benzol, von Peltzer CXXXVI, 194; über die Addition von Unterchlorigsäurehydrat und die Bildung eines zuckerähnlichen Körpers aus Benzol, von Carius CXXXVI, 323; über die Umwandlung des Benzols zu Caprolen, von Carius CXXXVI, 333; über die Umwandlung des Benzols in eine der Benzoësäure homologe Säure, von Carius CXXXVI, 336; einfach-gechlortes Benzol aus Sulfobenzid untersucht von Otto CXXXVI, 156; über das Verhalten des einfach-gechlorten Benzols zu alkoholischer Kalilösung, von Fittig CXXXIII, 49; über die brombaltigen Derivate des Benzols und seiner Homologen, von Riche und Bérard CXXXIII, 51.
Benzonitril, über die Einwirkung des Broms, von Engler CXXXIII, 144.
Benzophenon und Derivate desselben, untersucht von Linnemann CXXXIII, 1.
Benzoyl, über die Isolirung desselben, von Brigel CXXXV, 171.

**Benzoylanilid**, untersucht von Schiff Suppl. III, 353.

**Benzoyloglycolsäureäther**, untersucht von Andrieff CXXXIII, 284.

**Benzoylolactamid**, untersucht von Wislicenus CXXXIII, 280.

**Benzoylomilchsäure**, Untersuchungen über dieselbe von Wislicenus CXXXIII, 264.

**Benzoylwasserstoff** vgl. Bittermandelöl.

**Benzpinakon**, untersucht von Linnemann CXXXIII, 27.

**Benzylamine**, Mittheilungen über dieselben von Cannizzaro CXXXIV, 128, Suppl. IV, 24, 80.

**Benzylbisulfür**, untersucht von Märcker CXXXVI, 86.

**Benzylidenbromid**: Untersuchung desselben und zwei von ihm derivirender Kohlenwasserstoffe, von Michaelson und Lippmann Suppl. IV, 113.

**Benzylsulfhydrat**, untersucht von Märcker CXXXVI, 75.

**Benzylsulfür**, untersucht von Märcker CXXXVI, 88.

**Bernsteinsäure**, über die Zersetzung derselben im Sonnenlicht, von Seekamp CXXXIII, 253.

**Beta-Erythrin**, untersucht von Lamparter CXXXIV, 245.

**Beta-Hexylverbindungen** vgl. bei Hexylverbindungen.

**Beta-Orcin**, untersucht von Lamparter CXXXIV, 248.

**Beta-Pikroerythrin**, untersucht von Lamparter CXXXIV, 247.

**Bibrombenzhydrol**, untersucht von Linnemann CXXXIII, 12.

**Bibrombenzidin**, untersucht von Werigo CXXXV, 179.

**Bichloressigsäure**, untersucht von Maumené CXXXIII, 154, von Müller CXXXIII, 156.

**Bittermandelöl**, über die Einwirkung des Anilins, von Schiff Suppl. III, 353; über die Einwirkung des Aethylanilins, von Demselben Suppl. III, 363; Einwirkung des Phosphorsuperbromids untersucht von Michaelson und Lippmann Suppl. IV, 114.

***Bi*-Verbindungen** vgl. ***Di*-Verbindungen.**

**Blutlaugensalz**, rothes, vgl. Ferridcyankalium.

**Brechungsexponenten der Flüssigkeiten**, Verwerthung derselben für quantitative Bestimmungen nach Landolt Suppl. IV, 1.

**Brenzcatechin**, über die Bildung aus Benzoëharz, von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 282.

**Brenzschleimsäure**: über einige Derivate und Salze derselben, von Schmelz und Beilstein Suppl. III, 275, 285.

**Brenzweinsäure**, über die Zersetzung derselben im Sonnenlicht, von Seekamp CXXXIII, 253.

**Bromäthylen** $C_4H_4Br_2$, über die Einwirkung von Schwefelmethyl, von Cahours CXXXVI, 151, von Schwefeläthyl, von Dehn Suppl. IV, 83, 101.

**Bromangelicasäure**, untersucht von Jaffé CXXXV, 291.

**Bromerucasäure**, untersucht von Otto CXXXV, 226.

**Bromiridium**: über die Bromverbindungen des Iridiums, von Birnbaum CXXXIII, 161.

**Bromnaphtalin** vgl. bei Naphtalin.

**Bromtoluol** vgl. Monobromtoluol.

**Bromxylol**, untersucht von Beilstein CXXXIII, 46.

**Brookit**, künstlich nachgebildet von Hautefeuille CXXXIII, 194.

**Butters. Aethyl**, über die Synthese desselben aus Essigsäureäther, von Frankland und Duppa CXXXV, 217.

**Butylalkohol**, über die Oxydationsproducte desselben, von Michaelson CXXXIV, 68.

**Butylen**, über das Erstarren desselben, von Luynes CXXXIII, 198.

**Butyrylaldehyd**, untersucht von Michaelson CXXXIII, 182.

## C.

Cäsium, über das Vorkommen in einem plutonischen Silicatgesteine der preufs. Rheinprovinz, von Laspeyres CXXXIV, 349; über die Gewinnung desselben im reinen Zustand, von Heintz CXXXIV, 129.

Campher, über ein neues Brom-Derivat desselben, von Perkin Suppl. IV, 124.

Caprolen aus Benzol erhalten von Carius CXXXVI, 333.

Capronsäure, über die Bildung derselben aus Chlorkohlenoxyd und Amylwasserstoff, von Harnitz-Harnitzky CXXXVI, 123; über einige Umwandlungen der künstlich dargestellten Capronsäure, von Rossi CXXXIII, 176.

Caprons. Aethyl, über die Synthese desselben aus Essigsäureäther, von Frankland und Duppa CXXXV, 217.

Capronylaldehyd, untersucht von Rossi CXXXIII, 179.

Caproylalkohol, aus Capronylaldehyd dargestellt von Rossi CXXXIII, 180.

Carthamin, untersucht von Malin CXXXVI, 115.

Caseïn: über das Verhältnifs desselben zum Albumin, von Schwarzenbach CXXXIII, 185.

Catechin, über die Formel desselben, von Hlasiwetz CXXXIV, 118.

Catechu, über die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat, von Hlasiwetz CXXXIV, 118.

Cerit- und Gadolinit-Metalle, Beiträge zur Kenntnifs derselben von Delafontaine CXXXIV, 99; CXXXV, 188.

Chinidin, Untersuchungen über dasselbe von Hesse CXXXV, 333.

Chinin, Untersuchungen über dasselbe von Hesse CXXXV, 325.

Chlor, über die Bestimmung desselben in organischen Substanzen, von Carius CXXXVI, 129; über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser, von Wittwer Suppl. IV, 68.

Chlorallyl (Dreifach-), untersucht von Oppenheim CXXXIII, 383.

Chloramidobenzoësäure, untersucht von Cunze und Hübner CXXXV, 111.

Chlorammonium, über die Dampfdichte desselben, von Deville CXXXIV, 292.

Chloranil, über die Bildung desselben aus Aloë, von Finckh CXXXIV, 241.

Chlorbenzoësäure: über die isomeren Chlorbenzoësäuren, von Beilstein und Schlun CXXXIII, 239; über die Vertretbarkeit des Chlors und des Wasserstoffs in derselben, von Cunze und Hübner CXXXV, 106.

Chlorbenzol $C_{12}H_5Cl$ vgl. Benzol, gechlortes.

Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$, über das einfach-gechlorte, von Limpricht CXXXV, 80.

Chlorbenzoyl: über die bei Einwirkung des Phosphorchlorids entstehenden Producte, von Limpricht CXXXIV, 55.

Chlorcyan, über die Einwirkung des flüssigen, von Salet CXXXVI, 144.

Chlordracylsäure, untersucht von Beilstein und Schlun CXXXIII, 243.

Chloressigsäure, vgl. Mono- und Bichloressigsäure.

Chlorjod, über die Einwirkung desselben auf einige organische Substanzen, von Stenhouse CXXXIV, 211, von Simpson CXXXVI, 141.

Chlorkohlenoxyd, über die Einwirkung desselben auf Sumpfgas und Amylwasserstoff, von Harnitz-Harnitzky CXXXVI, 121.

Chlorogenin, untersucht von Hesse Suppl. IV, 40.

Chlorsalylsäure, untersucht von Beilstein und Schlun CXXXIII, 242.

Chlorwasserstoffsäure, über das Zerfallen derselben bei hoher Temperatur, von Deville CXXXV, 97; über die Zersetzbarkeit derselben durch Kupfer, von Weltzien CXXXVI, 109.
Chrysaminsäure, über die Einwirkung des Cyankaliums, von Finckh CXXXIV, 229.
Chrysocyaminsäure, untersucht von Finckh CXXXIV, 235.
Citracetsäure, über die Bildung derselben aus Essigsäure, von Baeyer CXXXV, 308, 310.
Cocaïn, Untersuchungen über dasselbe von Lossen CXXXIII, 351.
Colloïdsubstanzen, Untersuchungen über solche, von Graham CXXXV, 65.
Condensation, über die Anwendung der fractionirten, von Warren Suppl. IV, 51.
Cumarsäure: über eine ihr isomere Säure, von Hlasiwetz CXXXVI, 31.
Cumol, über die Einwirkung des Broms auf dasselbe, von Riche und Bérard CXXXIII, 53.
Cyan, über die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, von Fairley Suppl. III, 371.
Cyanäthyl vgl. Propionitril.
Cyanäthylen $C_4H_4Cy_2$, über die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, von Fairley Suppl. III, 372.
Cyanamyl, untersucht von Rossi CXXXIII, 177.
Cyaniridiumstrontium, untersucht von Birnbaum CXXXIII, 164.
Cyanoform, über die Darstellung desselben und die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, von Fairley Suppl. III, 373.
Cyanphenyl vgl. Benzonitril.
Cyans. Kali, über die Einwirkung desselben auf Monochloressigäther von Saytzeff CXXXIII, 329, CXXXV, 229.
Cyanverbindungen: über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Polycyanide, von Fairley Suppl. III, 371.
Cymol, über die Einwirkung des Broms auf dasselbe, von Riche und Bérard CXXXIII, 54.

## D.

Dämpfe: über abnorme Dampfdichten, von Deville CXXXIV, 292, von Wurtz CXXXV, 314.
Destillation: über die Anwendung der fractionirten Condensation, von Warren Suppl. IV, 51.
Dextrin, über das Vorkommen desselben im Pferdefleisch, von Limpricht CXXXIII, 297.
Diäthoxals. Aethyl, über die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, von Frankland und Duppa CXXXVI, 2.
Diäthylensulfin-Verbindungen, untersucht von Dehn Suppl. IV, 101.
Diäthylidendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 348.
Diäthyl-Succinylolactat, untersucht von Wislicenus CXXXIII, 263.
Diallylamin, 4f.-gechlortes, untersucht von Pfeffer und Fittig CXXXV, 364.
Diallylidendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 359.
Diamidosalicylsäure, Untersuchung über dieselbe von Saytzeff CXXXIII, 321.
Diamine: über eine neue Reihe organischer Diamine, von Schiff Suppl. III, 343.
Diamylidendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 350.
Diansäure: über Unterniob- und Diansäure, von Kobell CXXXVI, 299.
Diazobenzoëamidobenzoësäure, über das chemische Verhalten derselben, von Cunze und Hübner CXXXV, 107.
Diazochloramidobenzoë-Amidochlorbenzoësäure, untersucht von Cunze und Hübner CXXXV, 114.

Diazosäuren, über Hyperbromide derselben, von Griefs CXXXV, 121.
Dibenzyl-Toluidin, untersucht von Canniszaro Suppl. IV, 80.
Dichloraceton, untersucht von Borsche und Fittig CXXXIII, 112.
Dichloracetonchlorid, untersucht von Borsche und Fittig CXXXIII, 115.
Dichlorglycid, über einige Umwandlungen desselben und die Ueberführung in Allylen, von Pfeffer und Fittig CXXXV, 357.
Didym, über das Absorptionsspectrum desselben, von Delafontaine CXXXV, 194.
Diglycolamidsäure, über die Verbindungen derselben mit Säuren, von Heintz CXXXVI, 217.
Dimethoxalsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXXXIII, 82.
Dimethoxals. Aethyl, über die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, von Frankland und Duppa CXXXVI, 12.
Diönanthylidendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 352.
Distyrol, untersucht von Erlenmeyer CXXXV, 122.
Ditoluydendiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 353.
*Di*-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.
Drachenblut: über die Zersetzung desselben durch schmelzendes Kali, von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 283.
Dreifach-Chlorallyl vgl. bei Chlorallyl.

## E.

Ecgonin, untersucht von Lossen CXXXIII, 360.
Electricität vgl. Thermoelectricität.
Elementaranalyse vgl. Analyse.
Enstatit, künstlich nachgebildet von Hautefeuille CXXXIV, 169.
Epichlorhydrin, Verhalten zu Unterchlorigsäurehydrat, untersucht von Carius CXXXIV, 73.
Erbin, untersucht von Delafontaine CXXXIV, 101.
Erbium, über das Absorptionsspectrum desselben, von Delafontaine CXXXV, 194; über die Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum, von Bahr CXXXV, 376.
Erucasäure, über die Einwirkung des Broms, von Otto CXXXV, 226.
Erythrin, untersucht von Lamparter CXXXIV, 250; vgl. Beta-Erythrin.
Erythroglucin (Erythromannit), untersucht von Lamparter CXXXIV, 259.
Erythroglucinsäure, untersucht von Lamparter CXXXIV, 260.
Essigsäure, über die Bildung derselben aus Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas, von Harnitz-Harnitzky CXXXVI, 121.
Essigs. Phenyl, untersucht von Broughton Suppl. IV, 121, von Lauth CXXXVI, 355.
Extractum carnis, vgl. Fleischextract.

## F.

Ferridcyankalium, über die Ueberführung desselben in Ferrocyankalium, von Weltzien CXXXVI, 166.
Flechtenstoffe, Untersuchung einiger, von Lamparter CXXXIV, 243.
Fleischextract: Mittheilungen über denselben, von Liebig CXXXIII, 125; über die Darstellung eines Fleischextractes auf Grundlage des kalten Fleischaufgusses von Liebig vom Jahr 1854, von Horn CXXXIV, 379.
Fleischflüssigkeit, über einige Bestandtheile derselben, von Limpricht CXXXIII, 293.
Flüssigkeiten: über die quantitative Analyse gemischter mittelst ihrer Brechungsexponenten und spec. Gewichte, von Landolt Suppl. IV, 1.

**Formamid**, über die Bildung desselben aus ameisens. und oxals. Salzen, von Lorin CXXXIV, 28.

**Furfuramid**, über das Verhalten desselben gegen Blausäure und Salzsäure, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 176.

## G.

**Gadolinit- und Cerit-Metalle**, Beiträge zur Kenntnifs derselben von Delafontaine CXXXIV, 99; CXXXV, 188.

**Gehirnsubstanz**, über die chemische Beschaffenheit derselben, von Liebreich CXXXIV, 29.

**Glycerale**, untersucht von Harnitzky und Menschutkine CXXXVI, 126.

**Glycerin** : über die Verbindungen desselben mit den Aldehyden, von Harnitzky und Menschutkine CXXXVI, 126.

**Glycerinsäure**, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Wichelhaus CXXXV, 253.

**Glycidäther**, 2f.-chlorwasserstoffs. vgl. Dichlorglycid.

**Glycin** (Glycocoll), Untersuchungen über dasselbe von Kraut und Hartmann CXXXIII, 99.

**Glycolamidsäuren**, Beiträge zur Kenntnifs derselben, von Heintz CXXXVI, 213.

**Glycole** : über die Isomerie bei den Glycolen, von Wurtz CXXXIII, 217.

**Glycoluril**, untersucht von Rheineck CXXXIV, 221.

**Glycolursäure**, untersucht von Rheineck CXXXIV, 222; über die Identität derselben mit der Hydantoïnsäure, von Herzog CXXXVI, 286.

## H.

**Harn** : Versuche über Harnstoff- und Ammoniakbestimmung im Harn, insbesondere der Pflanzenfresser, von Rautenberg CXXXIII, 55; über das Auftreten von Xanthin in dem Harn, von Dürr CXXXIV, 45.

**Harnsäure** : über die Zersetzung derselben durch Brom, von Hardy CXXXIII, 134.

**Harnstoff**, über die Bestimmung desselben im Harn, von Rautenberg CXXXIII, 55; über die Einwirkung des Oxaläthers, von Hlasiwetz CXXXIV, 115.

**Harze** : über die Zersetzungsproducte einiger durch schmelzendes Kali, von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 265.

**Helleboreïn**, untersucht von Husemann und Marmé CXXXV, 57.

**Helleboresin**, untersucht von Husemann und Marmé CXXXV, 64.

**Helleboretin**, untersucht von Husemann und Marmé CXXXV, 60.

**Helleborin**, untersucht von Husemann und Marmé CXXXV, 61.

**Heptylalkohol** und essigs. Heptyl, untersucht von Schorlemmer CXXXVI, 261, von Schorlemmer und Dale CXXXVI, 267; vgl. S. 271.

**Heptylen**, untersucht von Schorlemmer CXXXVI, 260; von Schorlemmer und Dale CXXXVI, 267.

**Heptylwasserstoff** aus Azelaïnsäure, untersucht von Schorlemmer und Dale CXXXVI, 264, aus Steinöl, untersucht von Schorlemmer CXXXVI, 268.

**Hexoylen**, untersucht von Caventou CXXXV, 127.

**Hexylen** : über die Ueberführung des Benzols in Hexylen, von Carius CXXXVI, 71.

**Hexylglycol** und Derivate desselben, untersucht von Wurtz CXXXIII, 217.

**Hexylverbindungen** : über einige Bromverbindungen und einen neuen Kohlenwasserstoff $C_nH_{2n-2}$ aus der Hexylreihe, von Ca-

ventou CXXXV, 125; über das durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit beziehungsweise auf Melampyrin (Dulcit) entstehende $\beta$ Hexyljodür und einige seiner Derivate, von Erlenmeyer und Wanklyn CXXXV, 129.
Hippursäure: über die Veränderungen derselben in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff, von Hermann CXXXIII, 335; über die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure entstehenden Producte, von Otto CXXXIV, 303.
Holzgeist vgl. Methylalkohol.
Hydantoïn, über ein Aethylderivat desselben, von Heintz CXXXIII, 65.
Hydantoïnsäure, über die Bildung derselben aus Glycocoll, von Heintz CXXXIII, 65; Notiz über die Hydantoïnsäure von Baeyer CXXXVI, 276; Untersuchung derselben von Herzog CXXXVI, 278.
Hydramide, über das Verhalten derselben gegen Blausäure und Salzsäure, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 169.
Hydrazoanilin, untersucht von Haarhaus CXXXV, 162.
Hydrazodracylsäure, untersucht von Bilfinger CXXXV, 159.
Hydrazosalicylige Säure, untersucht von Brigel CXXXV, 170.
Hydrobenzamid, über das Verhalten desselben gegen Blausäure und Salzsäure, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 173.
Hydrobenzoësäure, untersucht von Otto CXXXIV, 304, 317.
Hydrobenzursäure, untersucht von Otto CXXXIV, 303, 310, 341.
Hydrobenzylursäure, untersucht von Otto CXXXIV, 303, 311, 335.
Hydrocyanbenzid, untersucht von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 174.
Hydrocyansalid, gelbes und braunes, untersucht von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 171 u. 172.
Hydrönanthylamid, untersucht von Schiff Suppl. III, 367.
Hydrosalicylamid, über das Verhalten desselben gegen Blausäure und Salzsäure, von Reinecke und Beilstein CXXXVI, 170.
Hydroxybenzylursäure, untersucht von Otto CXXXIV, 305, 321, 330.
Hydroxybibenzoësäure, untersucht von Otto CXXXIV, 306, 330.

## I.

Indigo, Prüfung desselben vgl. Indigotin.
Indigotin, über die Bestimmung desselben, von Ullgren CXXXVI, 96.
Inosinsäure, über das Vorkommen im Fischfleisch, von Limpricht CXXXIII, 301.
Inosit, im Pferdefleisch gefunden von Limpricht CXXXIII, 300.
Iridium: über die Bromverbindungen desselben, von Birnbaum CXXXIII, 161; über das Strontiumiridiumsesquicyanür, von Demselben CXXXIII, 164; über die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat, von Demselben CXXXVI, 177.
Isoalloxansäure, untersucht von Hardy CXXXIII, 135.
Isobenzpinakon, untersucht von Linnemann CXXXIII, 30.
Isobenzyl, untersucht von Michaelson und Lippmann Suppl. IV, 117.
Isomerie: über physikalische und chemisch-physikalische Isomerie, von Carius CXXXIII, 130.
Isopropylalkohol vgl. bei Propylalkohol.
Isotrichlorpropylen, untersucht von Borsche und Fittig CXXXIII, 118.

## J.

Jod, über die Bestimmung desselben in organischen Substanzen, von Carius CXXXVI, 139.
Jodäthyl: über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxals. Methyl, von Frankland und Duppa CXXXV, 25.
Jodäthylen, über die Zersetzung desselben durch Wasser, von Berthelot CXXXV, 128.
Jodallyl und Quecksilberverbindung desselben, untersucht von Linnemann Suppl. III, 262; über die Einwirkung des Chlorjods auf Allyljodid, von Simpson CXXXVI, 141.
Jodbenzoësäure, Darstellung nach Peltzer CXXXVI, 200; untersucht von Cunze und Hübner CXXXV, 108; über die Vertretbarkeit des Jods und des Wasserstoffs in derselben von Denselben CXXXV, 106.
Jodmethyl: über die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl, von Frankland und Duppa CXXXIII, 80; über die Einwirkung des Jodmethyls auf Schwefelcyanäthyl, von Dehn Suppl. IV, 105.
Jodnaphtyl, Darstellung nach Peltzer CXXXVI, 199.
Jodobichlorallyl, untersucht von Simpson CXXXVI, 142.
Jodochlorbromaldehyden, untersucht von Simpson CXXXVI, 143.
Jodphenyl, untersucht von Peltzer CXXXVI, 198.
Jodsäure, über die Einwirkung derselben auf einige organische Verbindungen, von Peltzer CXXXVI, 194.

## K.

Kalialaun vgl. Alaun.
Kieselsäure, über die Eigenschaften derselben, von Graham CXXXV, 65; über die Darstellung einiger krystallisirter kiesels. Salze, von Hautefeuille CXXXIV, 165; Kieselsäure-Methyläther, untersucht von Friedel und Crafts CXXXVI, 203.
Kino, über die Einwirkung von Kalihydrat, von Hlasiwetz CXXXIV, 122.
Kohlenoxyd, über das Zerfallen desselben bei hoher Temperatur, von Deville CXXXIV, 122, CXXXV, 100.
Kohlensäure, über das Zerfallen derselben bei hoher Temperatur, von Deville CXXXV, 103.
Kohlens. Aethyl: über die Einwirkung des Natriums auf dasselbe, von Gal Suppl. III, 380.
Kohlens. Kali, über krystallisirtes, von Städeler CXXXIII, 371.
Kohlens. Kalk, über die Löslichkeit desselben in Wasser, von Weltzien CXXXVI, 165.
Kohlenwasserstoffe: über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls, von Glinzer und Fittig CXXXVI, 316; zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$, von Schorlemmer CXXXVI, 257.
Kreatinin, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe, von Märcker CXXXIII, 305.
Kupfer, über die Einwirkung desselben auf Chlorwasserstoffsäure, von Weltzien CXXXVI, 109.
Kyaphenin, untersucht von Engler CXXXIII, 147.

## L.

Lactaminsäure, über die Existenz derselben, von Wislicenus CXXXIII, 257.
Lactimid, untersucht von Preu CXXXIV, 372.
Laserol, untersucht von Feldmann CXXXV, 245.
Laserpitin, untersucht von Feldmann CXXXV, 236.

Laurus nobilis vgl. Lorbeer.
Leucin, über die Darstellung desselben und die Einwirkung von Chlorwasserstoff, von Kohler CXXXIV, 367.
Leucinimid (Leucinsäurenitril), untersucht von Kohler CXXXIV, 371.
Leucinsäure, über die Synthese derselben, von Frankland und Duppa CXXXIII, 80. CXXXV, 27.
Leucins. Aethyl, über die Einwirkung des Zinkäthyls, von Frankland und Duppa CXXXV, 29; vgl. diäthoxals. Aethyl.
Licht: über die Einwirkung desselben auf Bernsteinsäure und Brenzweinsäure, von Seekamp CXXXIII, 253; über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser, von Wittwer Suppl. IV, 63.
Löslichkeit: über die Löslichkeit einiger Salze, von Alluard CXXXIII, 292.
Lorbeer-Oel, flüchtiges, untersucht von Blas CXXXIV, 1.

## M.

Malobiursäure, untersucht von Baeyer CXXXV, 312.
Malonsäure, über die Salze derselben, von Finkelstein CXXXIII, 338.
Melaphyr von Norheim bei Kreuznach, analysirt von Laspeyres CXXXIV, 353.
Melilotsäure, Mittheilung über dieselbe von Zwenger CXXXVI, 256.
Mercaptan, über die Einwirkung von Jodwasserstoff, von Cahours CXXXVI, 153, von Jodäthyl, von Dehn Suppl. IV, 95.
Metabenzylbisulfür, untersucht von Märcker CXXXVI, 87.
Metabenzylsulfhydrat, untersucht von Märcker CXXXVI, 78.
Metazinnsäure, über flüssige, von Graham CXXXV, 77.
Methacrylsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXXXVI, 13.
Methoxysalylsäure, untersucht von Graebe CXXXVI, 124.
Methylalkohol, über die Entwässerung desselben, von Friedel und Crafts CXXXVI, 208.
Methyl-Amyl, Versuche zur Darstellung desselben, von Schorlemmer CXXXVI, 271.
Methyl-Benzyl, untersucht von Fittig CXXXIII, 47.
Methylcrotonsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXXXVI, 9.
Methyl-Hexyl, untersucht von Schorlemmer CXXXVI, 263.
Methyltoluol, untersucht von Glinzer und Fittig CXXXVI, 303.
Milchsäure: Studien zur Geschichte derselben und ihrer Homologen, von Wislicenus CXXXIII, 257; Untersuchungen über die Säuren der Milchsäurereihe, von Frankland und Duppa CXXXV, 25; über die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe, von Denselben CXXXVI, 1.
Milchs. Aethyl, über die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, von Frankland und Duppa CXXXVI, 16.
Milchs. Kalk, über die Destillationsproducte desselben, von Claus CXXXVI, 287.
Mineralien: über die thermoëlectrische Spannung verschiedener, von Flight CXXXV, 319.
Mineralwasser: Untersuchung der Quellen von Alveneu, Tiefenkasten und Solis nebst des neuen Brückensäuerlings von Tarasp in Graubünden, von Planta CXXXVI, 145.
Molybdänsäure, über flüssige, von Graham CXXXV, 79.
Monobromäthylphenyl, untersucht von Fittig CXXXIII, 226.
Monobromorcin, untersucht von Lamparter CXXXIV, 258.

Monobromtoluol, untersucht von Glinzer und Fittig CXXXVI, 301.
Monochloraceton, untersucht von Linnemann CXXXIV, 170.
Monochloräther, über einige Reactionen desselben, von Bauer CXXXIV, 175.
Monochlorbenzol vgl. Benzol, gechlortes.
Monochloressigsäure, über die Darstellung derselben, von Müller CXXXIII, 156.
Monochloressigs. Aethyl, über die Einwirkung des cyans. Kali's auf dasselbe, von Saytzeff CXXXIII, 329, CXXXV, 229.
Morindon, Notiz über dasselbe von Stenhouse CXXXV, 323.
Mucin, untersucht von Eichwald CXXXIV, 177.
Mucobromsäure, untersucht von Schmelz und Beilstein Suppl. III, 277.
Mucochlorsäure, untersucht von Schmelz und Beilstein Suppl. III, 280.
Muconsäure, untersucht von Schmelz und Beilstein Suppl. III, 282.

## N.

Naphtalin, über die Verbindungen desselben mit Brom, von Glaser CXXXV, 40; über die Einwirkung der Jodsäure, von Peltzer CXXXVI, 199; über die Addition von Unterchlorigsäurehydrat, von Neuhoff CXXXVI, 342; über eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphtalin, von Martius und Griefs CXXXIV, 375.
Naphtenalkohol, untersucht von Neuhoff CXXXVI, 342.
Naphtendichlorhydrin, untersucht von Neuhoff CXXXVI, 342.
Naphtoxalsäure, untersucht von Neuhoff CXXXVI, 347.
Neurin, untersucht von Liebreich CXXXIV, 35.
Niob: über die Unterniob-Verbindungen, von Marignac CXXXV, 49; über die Constitution der Niobverbindungen, von Deville und Troost CXXXVI, 249; über die Identität der Niobsäure und der bisher s. g. Unterniobsäure, von Marignac CXXXVI, 250; über die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich, von Marignac CXXXVI, 295; über Unterniob- und Diansäure, von Kobell CXXXVI, 299.
Nitranilin, über die Einwirkung von Natriumamalgam, von Haarhaus CXXXV, 162.
Nitrile: über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile, von Engler CXXXIII, 137.
Nitrobenzoësäure, über den Schmelzpunkt derselben, von Naumann CXXXIII, 205; über das Verhalten zu Cyankalium, von Finckh CXXXIV, 235.
Nitrobenzoës. Aethyl, über das Verhalten gegen Brom, von Naumann CXXXIII, 199.
Nitrobenzol, über die Einwirkung des Natriumamalgams, von Werigo CXXXV, 174.
Nitrodracylsäure, über einige Salze derselben und die Einwirkung von Natriumamalgam, von Bilfinger CXXXV, 152.
Nitrojodbenzoësäure, untersucht von Cunze und Hübner CXXXV, 111.
Nitrosalicylige Säure, über ein Reductionsproduct derselben, von Brigel CXXXV, 168.
Nitrosulfotoluolsäure, untersucht von Märcker CXXXVI, 83.
Nitroxylol, untersucht von Beilstein CXXXIII, 45.

## O.

Oenanthol, über die Einwirkung des Anilins, von Schiff Suppl. III, 351; über die Einwirkung

des Aethylanilins, von Demselben Suppl. III, 362; über die Einwirkung des Allylanilins, von Demselben Suppl. III, 364; über die Einwirkung des Ammoniaks, von Demselben Suppl. III, 367; über die Einwirkung von Essigsäure und Zink, von Schorlemmer CXXXVI, 261.

Oenanthylidendiäthyldiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 363.

Orcin, Bildung aus Aloë nach Hlasiwetz CXXXIV, 288; untersucht von Lamparter CXXXIV, 256; über die Einwirkung des Broms, von Demselben CXXXIV, 257; über die Einwirkung des Chlorjods, von Stenhouse CXXXIV, 212; Untersuchungen über das Orcin, von Luynes CXXXVI, 72.

Oxäthylglycolylallophansäure, untersucht von Saytzeff CXXXV, 233.

Oxals. Aethyl: über die Einwirkung desselben auf den Harnstoff, von Hlasiwetz CXXXIV, 115; über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von oxalsaurem Aethyl mit Jodmethyl und Jodäthyl nach bestimmten Proportionen, von Frankland und Duppa CXXXV, 86.

Oxals. Methyl: über die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxals. Methyl, von Frankland und Duppa CXXXIII, 80; über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxals. Methyl, von Denselben CXXXV, 25.

Oxybenzylbisulfür, untersucht von Märcker CXXXVI, 85.

Oxybenzylsulfür, untersucht von Märcker CXXXVI, 90.

Oxypyroweinsäure, untersucht von Simpson CXXXIII, 79.

## P.

Parabansäure: zur Synthese derselben, von Hlasiwetz CXXXIV, 115.

Paracumarsäure, untersucht von Hlasiwetz CXXXVI, 31.

Paranitrobenzoësäure vgl. Nitrodracylsäure.

Paraoxybenzoësäure, untersucht von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 275; aus Tyrosin erhalten von Barth CXXXVI, 112, aus Carthamin von Malin CXXXVI, 115.

Pentol, untersucht von Carius CXXXVI, 341.

Perowskit, über die künstliche Nachbildung desselben, von Hautefeuille CXXXIV, 23.

Pflanzenchemie: über den Einfluss, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt, von Ilienkoff CXXXVI, 160.

Phenose, untersucht von Carius CXXXVI, 324.

Phloridzin, über die Einwirkung des Chlorjods, von Stenhouse CXXXIV, 217.

Phloroglucin, über die Bildung desselben aus Catechu und Kino, von Hlasiwetz CXXXIV, 118, 122.

Phosphine, Versuche zur Darstellung derselben, von Weltzien CXXXVI, 168.

Phosphor, über die feine Zertheilung desselben, von Schiff Suppl. IV, 37; über die Bestimmung desselben in organischen Substanzen, von Carius CXXXVI, 129.

Phosphorige Säure, über die Einwirkung des Chloracetyls auf dieselbe, von Menschutkine CXXXIII, 317.

Phosphorsäure: Apparat zur Darstellung der wasserfreien, von Grabowski CXXXVI, 119; über die Darstellung krystallisirter phosphors. Salze, von Debray CXXXIII, 230.

Phosphors. Aethyl, untersucht von Limpricht CXXXIV, 347.

Phycite, Untersuchungen über dieselben von Carius CXXXIV, 71.
Pikrinsäure : über die Einwirkung des Chlorjods, von Stenhouse CXXXIV, 218.
Pinakon, Untersuchungen über dasselbe von Linnemann Suppl. III, 374.
Platinoxydhydrat, über die Einwirkung der schwefligen Säure, von Birnbaum CXXXVI, 186.
Porphyrin, untersucht von Hesse Suppl. IV, 40.
Propargylverbindungen, untersucht von Liebermann CXXXV, 284.
Propionitril : über die Darstellung desselben und die Einwirkung des Broms, von Engler CXXXIII, 142 (über den Siedepunkt des Propionitrils 153).
Propionylaldehyd, untersucht von Michaelson CXXXIII, 182.
Propylalkohol aus Acrolein dargestellt von Linnemann Suppl. III, 261; über das Verhalten des aus Aceton dargestellten Propylalkohols gegen Brom, von Demselben CXXXIII, 133; über die Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol und auf das Isopropyljodür, von Friedel CXXXV, 203; Untersuchung des Isopropylalkohols, einiger Derivate und der Beziehungen zum Propylglycol und zum Glycerin, von Linnemann CXXXVI, 37.
Propylen, über die Darstellung des gechlorten, von Friedel CXXXIV, 264.
Propyl-Phycit und Derivate desselben, untersucht von Carius CXXXIV, 78.
Propylphycitsäure, untersucht von Carius CXXXIV, 93.
Protagon, untersucht von Liebreich CXXXIV, 30.
Protocatechusäure, über die Bildung aus Harzen und die Verbindung mit Paraoxybenzoësäure, von Hlasiwetz und Barth CXXXIV, 278.
Pseudosulfocyanessigsäureäther, untersucht von Heintz CXXXVI, 227.

## R.

Radicale, Untersuchungen über die organischen, von Cahours CXXXV, 352; CXXXVI, 151.
Rhodanäthyl vgl. Schwefelcyanäthyl.
Rhoeadin, vorläufige Notiz über dasselbe von Hesse Suppl. IV, 50.
Rubidium, über das Vorkommen in einem plutonischen Silicatgesteine der preuſs. Rheinprovinz, von Laspeyres CXXXIV, 349; über das Vorkommen in Basalt, von Engelbach CXXXV, 123; über die Gewinnung desselben im reinen Zustand, von Heintz CXXXIV, 129.
Rutil, künstlich nachgebildet von Hautefeuille CXXXIII, 194.
Rutylen, untersucht von Bauer CXXXV, 344.

## S.

Säuren : über die von den Cyanverbindungen der Oxyradicale zwei- und dreiatomiger Alkohole ableitbaren Säuren, von Simpson CXXXIII, 74; Untersuchungen über die Säuren der Milchsäure-Reihe, von Frankland und Duppa CXXXV, 25; über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Säuren, von Wichelhaus CXXXV, 248; Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe, von Frankland und Duppa CXXXVI, 1; über ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren, von Harnitz-Harnitzky CXXXVI, 121; über die Synthese dreibasischer Säuren, von

Simpson CXXXVI, 272; über wasserfreie organische Säuren vgl. Anhydride.
Salicin, über die Einwirkung des Chlorjods, von Stenhouse CXXXIV, 217.
Salicyls. (Zweifach-) Aethylenäther, untersucht von Mayer CXXXIII, 256.
Salmiak vgl. Chlorammonium.
Salpetrige Säure, über die Bildung derselben aus Ammoniak durch übermangans. Kali, von Wöhler CXXXVI, 256.
Salze: über die Löslichkeit einiger Salze, von Alluard CXXXIII, 292.
Salzsäure vgl. Chlorwasserstoffsäure.
Sauerstoff: über eine zweckmäfsige Methode der Sauerstoffdarstellung, von Fleitmann CXXXIV, 64.
Schleimpepton, untersucht von Eichwald CXXXIV, 210.
Schleimsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Wichelhaus CXXXV, 249.
Schleimstoff vgl. Mucin.
Schwefel: über die Bestimmung desselben in organischen Substanzen, von Carius CXXXVI, 129.
Schwefeläthyl, über die Einwirkung von Bromäthyl, Jodmethyl u. a., von Cahours CXXXV, 354; über die Einwirkung auf Bromäthylen, von Dehn Suppl. IV, 83, 101.
Schwefeläthylen vgl. Aethylensulfür.
Schwefelcyanäthyl, über die Einwirkung von Jodmethyl, von Dehn Suppl. IV, 105.
Schwefelkohlenstoff: über die Einwirkung auf die Salze organischer Säuren u. a., von Broughton Suppl. IV, 118.
Schwefelmethyl, über die Einwirkung von Brom, Jodmethyl u. a., von Cahours CXXXV, 355; über die Einwirkung von Bromäthylen, von Demselben CXXXVI, 151.
Schwefels. Thonerde-Kali vgl. Alaun.
Schweflige Säure, über das Zerfallen derselben bei hoher Temperatur, von Deville CXXXV, 94.
Senföl: zur Metamorphose des Senföls, von Oeser CXXXIV, 7.
Silicium: über einige Siliciumverbindungen, von Schiff Suppl. IV, 27.
Siliciummethyl, untersucht von Friedel und Crafts CXXXVI, 203.
Spectral-Untersuchungen: über die Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum, von Bahr CXXXV, 376.
Sphen, über die künstliche Nachbildung desselben, von Hautefeuille CXXXIV, 23.
Strontiumiridiumsesquicyanür, untersucht von Birnbaum CXXXIII, 164.
Styrol: über ein neues Polymere desselben, von Erlenmeyer CXXXV, 122.
Succinaminsäure, untersucht von Teuchert CXXXIV, 136.
Succinylodimilchsäureäther, untersucht von Wislicenus CXXXIII, 262.
Sulfin-Verbindungen, Beitrag zur Kenntnifs derselben, von Dehn Suppl. IV, 83.
Sulfoamidochlorbenzoës. Baryt, untersucht von Cunze und Hübner CXXXV, 113.
Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid, untersucht von Otto CXXXVI, 154.
Sulfobenzolchlorür aus Sulfobenzid, untersucht von Otto CXXXVI, 157.
Sulfocyanessigsäureäther, untersucht von Heintz CXXXVI, 228.
Suppe, über eine neue für Kinder, von Liebig CXXXIII, 374.

## T.

Tantalmetalle, Untersuchungen über dieselben von Blomstrand CXXXV, 198.

Tantalsäure, über die Constitution derselben und das Zusammenvorkommen mit Unterniobsäure im Mineralreich, von Marignac CXXXVI, 295.
Taurin, aus Pferdefleisch abgeschieden von Limpricht CXXXIII, 300.
Tellurmethyl, über die Einwirkung von Jodmethyl, von Cahours CXXXV, 356.
Terbinerde, untersucht von Delafontaine CXXXV, 188; über das Absorptionsspectrum des Terbiums, von Demselben CXXXV, 194.
Terephtalsäure aus Xylol dargestellt, untersucht von Beilstein CXXXIII, 41.
Tetrachlorglycid, untersucht von Pfeffer und Fittig CXXXV, 361.
Tetrylin-Triamin, untersucht von Fairley Suppl. III, 373.
Thallium, einfache Gewinnung desselben nach Bunsen CXXXIII, 108; Beitrag zur analytischen Kenntnifs desselben, von Hebberling CXXXIV, 11; über einige Salze des s. g. Thalliumhyperoxyds, von Strecker CXXXV, 207.
Thermoëlectricität: über die thermoëlectrische Spannung verschiedener Mineralien, von Flight CXXXV, 319.
Thiofurfol: über ein Zersetzungsproduct desselben, von Schwanert CXXXIV, 61.
Thioglycolsäureäther und Thiodiglycolsäureäther, untersucht von Heintz CXXXVI, 223.
Titansäure, über flüssige, von Graham CXXXV, 77; über die künstliche Krystallisation der Titansäure, von Hautefeuille CXXXIII, 194; über die Darstellung krystallisirter titans. Salze, von Hautefeuille CXXXIV, 165.
Tolallylsulfür, untersucht von Märcker CXXXVI, 94.
Toluidendiäthyldiphenamin, untersucht von Schiff Suppl. III, 363.
Toluol: über einige schwefelhaltige Derivate desselben, von Märcker CXXXVI, 75.
Toluylen, untersucht von Märcker CXXXVI, 93.
Traubensäure: über die Umwandlung der inactiven Weinsäure zu Traubensäure, von Dessaignes CXXXVI, 213.
Triäthylsulfin-Verbindungen, untersucht von Dehn Suppl. IV, 91.
Tribromorcin, untersucht von Lamparter CXXXIV, 257.
Tricarballylsäure, untersucht von Simpson CXXXVI, 273.
Trichloracetonchlorid, untersucht von Borsche und Fittig CXXXIII, 117.
Triglycolamidsäure, über das Verhalten derselben zu Säuren, von Heintz CXXXVI, 221.
Trijodorcin, untersucht von Stenhouse CXXXIV, 212.
Trimethylsulfin-Verbindungen, untersucht von Dehn Suppl. IV, 106.
Trinitroxylol und Derivate desselben, untersucht von Beilstein CXXXIII, 45.
Triönanthylidendiamid, untersucht von Schiff Suppl. III, 367.
Tropin, untersucht von Kraut CXXXIII, 87.
Tyrosin: Beiträge zur Kenntnifs desselben, von Schmitt und Nasse CXXXIII, 211, von Barth CXXXVI, 110.

## U.

Unterniob-Verbindungen vgl. bei Niob.

## V.

Valeral, über die Umwandlung desselben zu Amylalkohol, von Wurtz CXXXIV, 301; über die Einwirkung des Anilins auf Valeraldehyd, von Schiff Suppl. III, 350.

Valeroglyceral, untersucht von Harnitzky und Menschutkine CXXXVI, 127.
Valerylen, 1 f.-gebromtes, untersucht von Reboul CXXXV, 373.
Valylen, untersucht von Reboul CXXXV, 372.
Vanadin, über das Vorkommen in Basalt, von Engelbach CXXXV, 128.

## W.

Wärme: über die spec. Wärme der starren Körper, von Kopp Suppl. III, 289.
Waizen: Untersuchung einiger russischer Waizensorten, von Laskowsky CXXXV, 346.
Wasserstoffhyperoxyd, Beitrag zur Kenntnifs desselben, von Hoffmann CXXXVI, 188.
Weinsäure: über die Umwandlung der inactiven zu Traubensäure, von Dessaignes CXXXVI, 212.
Wolframsäure, über flüssige, von Graham CXXXV, 77.

## X.

Xanthin, über das Auftreten desselben im Harn, von Dürr CXXXIV, 45.
Xylol und Derivate desselben, untersucht von Beilstein CXXXIII, 32; über die Einwirkung des Broms auf Xylol, von Riche und Bérard CXXXIII, 53.
Xylolschwefelsäure, untersucht von Wahlforss CXXXIII, 38.

## Y.

Yttererde, untersucht von Delafontaine CXXXV, 188.

## Z.

Zinkamid, über die Einwirkung der Salzsäure, von Peltzer CXXXIV, 52.
Zinnsäure, über flüssige, von Graham CXXXV, 77.
Zirkonium, Untersuchungen über dasselbe von Troost CXXXVI, 349.
Zucker: Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper, von Carius CXXXIV, 71; CXXXVI, 323.
Zuckersäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Wichelhaus CXXXV, 252.

# Autorenregister.


## A.

Alluard, über die Löslichkeit einiger Salze CXXXIII, 292.
Andrieff (V.), über den Benzoyloglycolsäureäther CXXXIII, 284.

## B.

Baeyer (A.), über die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure CXXXV, 306.
—, über die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure CXXXV, 312.
—, Notiz über die Hydantoïnsäure und das Allantoïn CXXXVI, 276.
Bahr (J. F.), Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum CXXXV, 376.
Barth (L.), zur Geschichte des Tyrosins CXXXVI, 110.
Barth (L.) und Hlasiwetz, vgl. Hlasiwetz und Barth.
Bauer (A.), über einige Reactionen des Monochloräthers CXXXIV, 175.
—, über einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_nH_{2n-2}$ CXXXV, 344.
Beilstein (F.), über das Xylol CXXXIII, 32.
Beilstein (F.) und Reinecke, vgl. Reinecke und Beilstein.
Beilstein (F.) und Schlun, über die isomeren Chlorbenzoësäuren CXXXIII, 239.
Beilstein (F.) und Schmelz, vgl. Schmelz und Beilstein.
Bérard (P.) und Riche, vgl. Riche und Bérard.
Berend (M.), über einige neue Derivate des Acetylens CXXXV, 257.
Berthelot (M.), über die Zersetzung des Jodäthylens durch Wasser CXXXV, 128.
Bilfinger (E. A. O.), über Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure CXXXV, 152.
Birnbaum (C.), über die Bromverbindungen des Iridiums CXXXIII, 161.
—, über die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat CXXXVI, 177.
Blas (C.), über die Zusammensetzung des ätherischen Oels der Lorbeeren CXXXIV, 1.
Blomstrand (C. W.), über die Tantalmetalle CXXXV, 198.
Borsche (G.) und Fittig, über einige Derivate des Acetons und die Umwandlung desselben in Allylen CXXXIII, 111.
Brigel (G.), über ein Reductionsproduct der nitrosalicyligen Säure CXXXV, 168.

Brigel (G.), über die Darstellung des Radicals der Benzoësäure CXXXV, 171.
Broughton (J.), über eine neue Bildungsweise der Anhydride und Aether Suppl. IV, 118.
Buckton (G. B.) und Odling, vorläufige Mittheilung über einige Aluminium-Verbindungen Suppl. IV, 109.
Bunsen (R.), einfache Gewinnung des Thalliums CXXXIII, 108.
Butlerow (A.), zur Geschichte der Darstellung des Acetylens CXXXVI, 354.

## C.

Cahours (A.), Untersuchungen über die organischen Radicale CXXXV, 352, CXXXVI, 151.
Cannizzaro (S.), über die Amine des Benzylalkohols CXXXIV, 128, Suppl. IV, 24, 80.
Carius (L.), über physikalische und chemisch-physikalische Isomerie CXXXIII, 130.
—, Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper CXXXIV, 71; CXXXVI, 323.
—, Ueberführung des Benzols in Hexylen CXXXVI, 71.
—, Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. in organischen Substanzen CXXXVI, 129.
—, über ein neues Homologes der Benzoësäure CXXXVI, 336.
Caventou (E.), über einige Bromverbindungen und einen neuen Kohlenwasserstoff $C_nH_{2n-2}$ aus der Hexylreihe CXXXV, 125.
Claus (A.), über die Destillationsproducte des milchsauren Kalks CXXXVI, 287.
Crafts (J. M.) und Friedel, vgl. Friedel und Crafts.
Cunze (D.) und Hübner, Beobachtungen über die Vertretbarkeit von Cl, J u. H in der Chlor- und Jodbenzoësäure CXXXV, 106.

## D.

Dale (R. S.) und Schorlemmer, vgl. Schorlemmer und Dale.
Debray (H.), über die Darstellung krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze CXXXIII, 230.
Dehn (F.), Beitrag zur Kenntniſs der Sulfinverbindungen Suppl. IV, 83.
Delafontaine (M.), Beiträge zur Kenntniſs der Cerit- und Gadolinit-Metalle CXXXIV, 99, CXXXV, 188.
Depouilly (P. und E.), über ein neues Verfahren zur Darstellung der Benzoësäure Suppl. IV, 128.
Dessaignes (V.), über die Umwandlung der inactiven Weinsäure zu Traubensäure CXXXVI, 212.
Deville (H. Sainte-Claire), über das Zerfallen des Kohlenoxyds CXXXIV, 122.
—, über die Constitution des Salmiaks und über die Dampfdichten CXXXIV, 292.
—, über das Zerfallen des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Chlorwasserstoffsäure und der Kohlensäure, und über die Zersetzung des Ammoniaks CXXXV, 94.
Deville (H. Sainte-Claire) und Troost, über die Constitution der Niobverbindungen CXXXVI, 249.
Dürr (E.), über das Auftreten von Xanthin im Harn CXXXIV, 45.
Duppa (B. F.) und Frankland, vgl. Frankland und Duppa.

## E.

Eichwald (E.), über das Mucin, besonders der Weinbergschnecke CXXXIV, 177.
Engelbach (Th.), Notiz über das Vorkommen von Rubidium, Vanadin u. a. im Basalt CXXXV, 123.

Engler (C.), über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile CXXXIII, 137.
Erdmann (J.), über einige Derivate des Benzoïns CXXXV, 181.
Erlenmeyer (E.), über Distyrol, ein neues Polymeres des Styrols CXXXV, 122.
Erlenmeyer (E.) und Wanklyn, über das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit beziehungsweise auf Melampyrin (Dulcit) entstehende β Hexyljodür und einige seiner Derivate CXXXV, 129.

## F.

Fairley (T.), über die Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Polycyanide Suppl. III, 371.
Feldmann (A.), über das Laserpitin CXXXV, 236.
Finckh (C.), über die Einwirkung des Cyankaliums auf Chrysaminsäure CXXXIV, 229.
—, über die Aloëtinsäure CXXXIV, 236.
—, über die Einwirkung des Chlors auf Aloë CXXXIV, 241.
Finkelstein (B.), über die Salze der Malonsäure CXXXIII, 338.
Fittig (R.), vorläufige Notiz über das Methyl-Benzyl CXXXIII, 47.
—, über das Verhalten des Monochlorbenzols zu alkoholischer Kalilösung CXXXIII, 49.
—, über das Aethyl-Phenyl CXXXIII, 222.
Fittig (R.) und Borsche, vgl. Borsche und Fittig.
Fittig (R.) und Glinzer, vgl. Glinzer und Fittig.
Fittig (R.) und Pfeffer, vgl. Pfeffer und Fittig.
Fleitmann (Th.), über eine zweckmäfsige Methode der Sauerstoffdarstellung CXXXIV, 64.
Flight (W.), über die thermoelectrische Spannung verschiedener Mineralien CXXXV, 319.
Frankland (E.) und Duppa, über die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl CXXXIII, 80.
—, Notizen aus Untersuchungen über die Säuren der Milchsäure-Reihe CXXXV, 25.
—, Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern CXXXV, 217.
—, Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe CXXXVI, 1.
Friedel (C.), über ein neues Verfahren zur Darstellung des Allylens CXXXIV, 262.
—, über die Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol und auf das Isopropyljodür CXXXV, 203.
—, über eine neue Synthese des Acetons CXXXVI, 320.
Friedel (C.) und Crafts, über die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether CXXXIII, 207.
—, über das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther CXXXVI, 203.

## G.

Gal (H.), über die Einwirkung des Natriums auf den Kohlensäureäther Suppl. III, 380.
—, über eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether CXXXV, 114.
Glaser (C.), über die Verbindungen des Naphtalins mit Brom CXXXV, 40.
Glinzer (E.) und Fittig, über das Monobromtoluol CXXXVI, 301.
—, über das Methyl- und Aethyltoluol CXXXVI, 303.
Grabowski (A. Gr.), Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids CXXXVI, 119.
Graebe (C.), über Methoxysalylsäure CXXXVI, 124.

Graham (Th.), über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Colloïdsubstanzen CXXXV, 65.
Griefs (P.), Notiz über Hyperbromide der Diazosäuren CXXXV, 121.
Griefs (P.) und Martius, vgl. Martius und Griefs.

## H.

Haarhaus (A.), über Hydrazoanilin CXXXV, 162.
Hardy (L.), über die Zersetzung der Harnsäure durch Brom und die Einwirkung der Hitze auf das Alloxan CXXXIII, 134.
Harnitz-Harnitzky (Th.), über ein allgemeines Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren CXXXVI, 121.
Harnitzky (Th.) und Menschutkine, über die Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden CXXXVI, 126.
Hartmann (F.) und Kraut, vgl. Kraut und Hartmann.
Hautefeuille (P.), über künstliche Darstellung des Anatases, des Brookits und des Rutils CXXXIII, 194.
—, über die künstliche Nachbildung des Sphens und des Perowskits CXXXIV, 23.
—, Untersuchungen über die titansauren und einige kieselsaure Salze CXXXIV, 165.
Hebberling (M.), Beitrag zur analytischen Kenntnifs des Thalliums CXXXIV, 11.
Heintz (W.), über ein Aethylderivat des Hydantoïns und die Bildung der Hydantoïnsäure aus Glycocoll CXXXIII, 65.
—, über die Gewinnung von Cäsium- und Rubidiumverbindungen in chemisch reinem Zustande CXXXIV, 129.
—, Beiträge zur Kenntnifs der Glycolamidsäuren CXXXVI, 213.
—, über den Sulfocyanessigsäureäther, den Thioglycolsäureäther und den Thiodiglycolsäureäther CXXXVI, 223.
Herrmann (M.), über die Veränderungen, welche die Hippursäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff erleidet CXXXIII, 335.
Herzog (G.), über die Hydantoïnsäure CXXXVI, 278.
Hesse (O.), über Chinin und Chinidin CXXXV, 325.
—, über Porphyrin und Chlorogenin Suppl. IV, 40.
—, vorläufige Notiz über Rhoeadin Suppl. IV, 50.
Hlasiwetz (H.), über die Einwirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff CXXXIV, 115.
—, über das Catechu und das Catechin CXXXIV, 118.
—, Kino CXXXIV, 122.
—, über eine neue der Cumarsäure isomere Säure CXXXVI, 31.
Hlasiwetz (H.) und Barth, über einige Harze (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali) CXXXIV, 265.
Hoffmann (C.), Bemerkungen und kleiner Beitrag zur Kenntnifs des Wasserstoffhyperoxyds CXXXVI, 188.
Horn (W.), kurze Mittheilung der Darstellung eines Fleischextractes auf Grundlage des kalten Fleischaufgusses nach Liebig vom Jahr 1854 CXXXIV, 379.
Hübner (H.) und Cunze, vgl. Cunze und Hübner.
Husemann (A.) und Marmé, über Helleborëin und Helleborin CXXXV, 55.

## I.

Ilienkoff, einige Versuche zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt CXXXVI, 160.

## J.

Jaffé (B.), über Bromangelicasäure CXXXV, 291.

## K.

Kobell (F. v.), über Unterniob- und Diansäure CXXXVI, 299.
Kohler (A.), über eine neue Verwandlung des Leucins CXXXIV, 367.
Kopp (H.), über die specifische Wärme der starren Körper Suppl. III, 289.
Kraut (K.), über das Atropin CXXXIII, 87.
—, ein Vorlesungsversuch CXXXVI, 69.
—, über den Wassergehalt des Kalialauns Suppl. IV, 126.
Kraut (K.) und Hartmann, über das Glycin CXXXIII, 99.

## L.

Ladenburg (A.), eine neue Methode der Elementaranalyse CXXXV, 1.
Lamparter (H.), chemische Untersuchungen einiger Flechtenstoffe CXXXIV, 243.
Landolt (H.), über die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittelst ihrer Brechungsexponenten und specifischen Gewichte Suppl. IV, 1.
Laskowsky (N.), Analyse einiger -russischen Waizensorten CXXXV, 346.
Laspeyres (H.), über das Vorkommen des Cäsiums und Rubidiums in einem plutonischen Silicatgesteine der preufsischen Rheinprovinz CXXXIV, 349.
Lauth, über die Darstellung der Anilide CXXXVI, 355.
Lieben (A.), über die Substitution von Wasserstoff im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl CXXXIII, 287.
Liebermann (C.), Untersuchungen über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens CXXXV, 266.
Liebig (J. v.), Extractum carnis CXXXIII, 125.
—, eine neue Suppe für Kinder CXXXIII, 374.
Liebreich (O.), über die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz CXXXIV, 29.
Limpricht (H.), über einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit CXXXIII, 293.
—, über die bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl entstehenden Producte CXXXIV, 55.
—, Notiz über den Phosphorsäure-Aethyläther CXXXIV, 347.
—, über das einfach-gechlorte Chlorbenzol CXXXV, 80.
Linnemann (E.), über Benzophenon und einige Derivate desselben CXXXIII, 1.
—, über das Verhalten des Acroleïns gegen Salzsäure und Zink CXXXIII, 132; Suppl. III, 257.
—, Verhalten des Broms gegen Propylalkohol CXXXIII, 133.
—, über das Monochloraceton CXXXIV, 170.
—, Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin CXXXVI, 37.
—, über das Pinakon Suppl. III, 374.
Lippmann (E.) und Michaelson, vgl. Michaelson und Lippmann.
Lorin, über die Bildung des Formamids aus ameisensauren und oxalsauren Salzen CXXXIV, 28.
Lossen (W.), über das Cocaïn CXXXIII, 351.
Luynes (V. de), über das Erstarren des Butylens CXXXIII, 198.
—, Untersuchungen über das Orcin CXXXVI, 72.

## M.

Märcker, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin CXXXIII, 305.
—, über einige schwefelhaltige Derivate des Toluols CXXXVI, 75.
Malin (G.), über das Carthamin CXXXVI, 115.
Maly (R. L.), neue Synthesen der Ameisensäure CXXXV, 118.
Marignac (C.), über die Unterniob-Verbindungen CXXXV, 49.
—, über die Identität der Niobsäure und der s. g. Unterniobsäure CXXXVI, 250.
—, über die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich CXXXVI, 295.
Marmé (W.) und Husemann, vgl. Husemann und Marmé.
Martius (C. A.) und Griefs, Notiz über eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphtalin CXXXIV, 375.
Maumené (E. J.), über die Bichloressigsäure CXXXIII, 154.
Mayer (A.), über einige Aether der zweiatomigen Alkohole CXXXIII, 255.
Mayer (F. J.), zur Abscheidung von Alkaloïden CXXXIII, 236.
Menschutkine (N.), über die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure CXXXIII, 317.
—, über die acetopyrophosphorsauren Salze CXXXVI, 254.
Menschutkine (N.) und Harnitzky, vgl. Harnitzky und Menschutkine.
Michaelson (C. A.), über das Butyrylaldehyd und das Propionylaldehyd CXXXIII, 182.
—, über die Oxydationsproducte des Butylalkohols CXXXIV, 68.
Michaelson (C.) und Lippmann, über Benzylidenbromid und zwei von ihm derivirende Kohlenwasserstoffe Suppl. IV, 113.
Müller (H.), über die Darstellung der Mono- und der Bichloressigsäure CXXXIII, 156.
—, über das Chlor-Brom-Substitutionsproduct des Aethylens $C_2H_3ClBr$ Suppl. III, 287.

## N.

Nasse (O.) und Schmitt, vgl. Schmitt und Nasse.
Naumann (A.), Verhalten von Benzoësäureäther und Nitrobenzoësäureäther gegen Brom CXXXIII, 199.
Neuhoff (R.), über einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol CXXXVI, 342.

## O.

Odling (W.) und Buckton, vgl. Buckton und Odling.
Oeser (C.), zur Metamorphose des Senföls CXXXIV, 7.
Oppenheim (A.), über das Dreifach-Chlorallyl CXXXIII, 383.
Otto (R.), über die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure entstehenden Producte CXXXIV, 303.
—, über Bromerucasäure CXXXV, 226.
—, über Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid CXXXVI, 154.

## P.

Peltzer (H.), Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Zinkamid CXXXIV, 52.
—, über die Einwirkung der Jodsäure auf einige organische Verbindungen CXXXVI, 194.

Perkin (W. H.), über ein neues Brom-Derivat des Camphers Suppl. IV, 124.

Pfeffer (W.) und Fittig, über einige Umwandlungen des Dichlorglycids (zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers) und die Ueberführung desselben in Allylen CXXXV, 357.

Planta (A. v.), die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten und Solis, nebst dem neuen Brückensäuerling von Tarasp im Kanton Graubünden CXXXVI, 145.

Preu (J.), über Lactimid CXXXIV, 372.

## R.

Rautenberg (F.), Versuche über Harnstoff- und Ammoniak-Bestimmung im Harn, insbesondere der Pflanzenfresser CXXXIII, 55.

Reboul (E.), über einige nicht gesättigte Körper, welche der Klasse der gemischten Aether angehören CXXXIII, 84.

—, über einen neuen Kohlenwasserstoff, das Valylen $C_{10}H_8$ CXXXV, 372.

Reinecke (A.) und Beilstein, über Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde CXXXVI, 169.

Rheineck (H.), über das Verhalten des Allantoïns zu Natrium CXXXIV, 219.

Riche (A.) und Bérard, über die bromhaltigen Derivate des Benzols und seiner Homologen CXXXIII, 51.

Rossi (A.), über einige Umwandlungen der künstlich dargestellten Capronsäure CXXXIII, 176.

## S.

Salet (G.), über die Formel des flüssigen Chlorcyans CXXXVI, 144.

Saytzeff (A.), über Diamidosalicylsäure CXXXIII, 321.

—, über die Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther CXXXIII, 329, CXXXV, 229.

Schiff (H.), eine neue Reihe organischer Diamine Suppl. III, 343.

—, über einige Siliciumverbindungen Suppl. IV, 27.

—, über feine Zertheilung des Phosphors Suppl. IV, 37.

Schlun (F.) und Beilstein, vgl. Beilstein und Schlun.

Schmelz (H.) und Beilstein, über einige Derivate der Brenzschleimsäure Suppl. III, 275.

Schmitt (R.) und Nasse, Beitrag zur Kenntnifs des Tyrosins CXXXIII, 211.

Schorlemmer (C.), zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ CXXXVI, 257.

Schorlemmer (C.) und Dale, Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure CXXXVI, 264.

Schwanert (H.), über ein Zersetzungsproduct des Thiofurfols CXXXIV, 61.

Schwarzenbach, über das Verhältnifs des Albumins zum Caseïn CXXXIII, 185.

Seekamp (W.), über die Zersetzung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure im Sonnenlicht CXXXIII, 253.

Simpson (M.), über die von den Cyanverbindungen der Oxyradicale zwei- und dreiatomiger Alkohole ableitbaren Säuren CXXXIII, 74.

—, über die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen CXXXVI, 141.

—, über die Synthese dreibasischer Säuren CXXXVI, 272.

Städeler (G.), über krystallisirtes kohlensaures Kali CXXXIII, 371.
Stenhouse (J.), über die Einwirkung von Chlorjod auf einige organische Substanzen CXXXIV, 211.
—, Notiz über Morindon CXXXV, 323.
Strecker (A.), über einige Salze des s. g. Thalliumhyperoxyds CXXXV, 207.

## T.

Teuchert (R.), über die Succinaminsäure CXXXIV, 136.
Troost (L.), Untersuchungen über das Zirkonium CXXXVI, 349.
Troost (L.) und H. Sainte-Claire Deville, vgl. Deville und Troost.

## U.

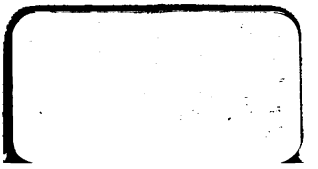
Ullgren (C.), über die Bestimmung des Indigotins, oder des blauen Farbestoffs im Indigo CXXXVI, 96.

## W.

Wahlforss (A.), über die Xylol-Schwefelsäure CXXXIII, 38.
Wanklyn (J. A.), über einen sonderbaren Fall von Aetherbildung Suppl. III, 274.
Wanklyn (J. A.) und Erlenmeyer, vgl. Erlenmeyer und Wanklyn.
Warren (C. M.), über die Anwendung der fractionirten Condensation Suppl. IV, 51.
Weltzien (C.), über die Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoffsäure durch Kupfer CXXXVI, 109.
—, über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser CXXXVI, 165.
—, über die Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes CXXXVI, 166.
—, Versuche zur Darstellung der substituirten Ammoniake CXXXVI, 167.
—, Versuche zur Darstellung der Phosphine CXXXVI, 168.
Werigo (A.), über die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrobenzol CXXXV, 176.
Wichelhaus (H.), über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Säuren CXXXV, 248.
Wislicenus (J.), Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen CXXXIII, 257.
Wittwer (W. C.), über die Einwirkung der Lichtes auf Chlorwasser Suppl. IV, 63.
Wöhler (F.), Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak CXXXVI, 256.
Wurtz (A.), über die Isomerie bei den Glycolen CXXXIII, 217.
—, über die Umwandlung des Valerals zu Amylalkohol CXXXIV, 301.
—, über die abnormen Dampfdichten CXXXV, 314.

## Z.

Zwenger (C.), zur Kenntniss der Melilotsäure CXXXVI, 256.

Ausgegeben den 30. December 1865.

Druck von W. Keller in Giessen.